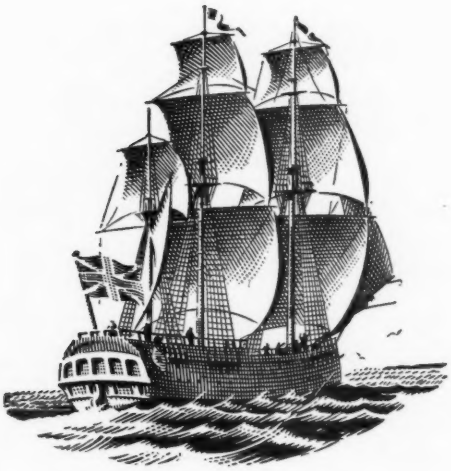
ENDEAVOUR

Revista trimestral designada a registrar el progreso
de las ciencias al servicio de la humanidad



VOLUMEN VIII · 1949

INDICE DE AUTORES

Página

ASHBY, E. La Forma de las Hojas y la Edad fisiológica 18
BOGUE, J. YULE (Vid. YULE BOGUE, J.) 38
CHICK, HARRIETTE El Instituto Lister de Medicina Preventiva 106
CHIPLONKAR, M. W. Imitando las Nubes 167
CROMBIE, A. C. La «Opus maius» de Roger Bacon 163
DARLINGTON, C. D. Partículas Genéticas 51
EDITORIAL *The Philosophical Magazine* 1
Pierre Simon de Laplace, 1749–1827 49
El Alumbre, Hilo de la Historia 97
El Hombre de Ciencia y la Sociedad 149
FINDLAY, W. P. K. La Pudrición de la Madera por los Hongos 112
FOX, H. MUNRO (Vid. MUNRO FOX, H.) 43
GIUA, MICHELE Amedeo Avogadro 62
GREY WALTER, W. Electroencefalografía 194
HARTREE, D. R. Las modernas Máquinas Calculadoras 65
HINSHELWOOD, SIR CYRIL La Bacteriología y la Cinética química .. 151
HOLDEN, H. S. La Ciencia contra el Crimen 130
HOLMES, SIR MAURICE El Capitán James Cook 11
HOOKER, S. G. El Vuelo a Velocidades supersónicas 120
HUNKIN, J. W. El Jardín de Tresco 125
JONES, G. O. (Vid. SIMON, F. E.) 175
KENDREW, J. C. La Hemoglobina del Feto 80
LAPAGE, GEOFFREY El Arte del Dibujo en los Trabajos científicos 70
LUCKWILL, L. C. Desarrollo del Fruto en relación con las Hormonas de la Planta 188
MARSH, R. W. Enfermedades fúngicas de la Fruta 86
MCINTYRE, A. R. El Curare 32
MILLER, A. R. Disolución de Moléculas de elevada Polimerización .. 140
MONCRIEFF, R. W. Progresos recientes en la Química de la Perfumería .. 92
MUNRO FOX, H. Los Pigmentos de la Sangre 43
OWEN, L. N. (Vid. SIMONSEN, J. L.) 26
PEARSALL, W. H. Los Colores del Otoño 157
Metabolismo nitrogénico vegetal 99
PETTERSSON, HANS El Fondo del Océano 182
PHILBRICK, F. A. La Instrucción científica en los Estados Unidos 136
POLANYI, MICHAEL El Mecanismo de las Reacciones químicas 3
SIMON, F. E., y JONES, G. O. Que es el Vidrio? 175
SIMONSEN, J. L., y OWEN, L. N. Algunos Aspectos de la Química del Terpeno 26
WALTER, W. GREY (Vid. GREY WALTER, W.) 194
YULE BOGUE, J. El Laboratorio moderno: Problemas de su Construcción .. 38

INDICE DE MATERIAS

04	COLLECCION DE ARTICULOS DIVERSOS	*Página*
049.3:501 «13»	La « Opus maius » de Roger Bacon	163
061	ACADEMIAS. INSTITUCIONES	
061.6:614.4(091)	El Instituto Lister de Medicina Preventiva ..	106
343	CIENCIAS PENALES	
343.977	La Ciencia contra el Crimen	130
37	EDUCACION	
37:5(73)	La Instrucción científica en los Estados Unidos	136
5	CIENCIAS NATURALES	
5(73):37	La Instrucción científica en los Estados Unidos	136
501 «13»:049.3	La « Opus maius » de Roger Bacon	163
53	FISICA	
532.7:541.8–92	Disolución de Moléculas de elevada Polimerización	140
533.6.011.5:629.135.2	El Vuelo a Velocidades supersónicas	120
536.4.031:666.1	Que es el Vidrio ?	175
54	QUIMICA TEORICA. QUIMICA GENERAL	
541.124:576.8.094/.095	La Bacteriología y la Cinética química ..	151
541.124	El Mecanismo de las Reacciones químicas ..	3
541.2:92	Amedeo Avogadro	62
541.8–92:532.7	Disolución de Moléculas de elevada Polimerización	140
547	QUIMICA ORGANICA	
547.597	Algunos Aspectos de la Química del Terpeno	26
551	GEOLOGIA FISICA Y DINAMICA	
551.46	El Fondo del Océano	182
551.576.1	Imitando las Nubes	167
57	BIOLOGIA	
576.3	Partículas Genéticas	51
576.8.094/.095:541.124	La Bacteriología y la Cinética química ..	151
58	BOTANICA	
581.133.1	Metabolismo nitrogénico vegetal	99
581.135.5:582.675.4	El Curare	32
581.144.4:581.456	La Forma de las Hojas y la Edad fisiológica ..	18
581.144.4.05:581.543.4	Los Colores del Otoño	157
581.145.2.071	Desarrollo del Fruto en Relación con las Hormonas de la Planta	188
581.456:581.144.4	La Forma de las Hojas y la Edad fisiológica ..	18
581.543.4:581.144.4.05	Los Colores de Otoño	157
582.675.4:581.135.5	El Curare	32
59	ZOOLOGIA	
591.111.2	Los Pigmentos de la Sangre	43
591.111.2:591.33	La Hemoglobina del Feto	80
591.33:591.111.2	La Hemoglobina del Feto	80
61	MEDICINA	
612.82	Electroencefalografía	194
614.4(091):061.6	El Instituto Lister de Medicina Preventiva ..	106
62	INGENIERIA	
620.193.82:674.03	La Pudrición de la Madera por los Hongos ..	112
629.135.2:533.6.011.5	El Vuelo a Velocidades supersónicas	120

INDICE DE MATERIAS *(continuación)*

		Página
63	AGRICULTURA	
632.4:634	Enfermedades fúngicas de la Fruta	86
635.95(423.7)	El Jardín de Tresco	125
66	INDUSTRIAS DEL VIDRIO Y DE LA CERAMICA	
666.1:536.4.031	Que es el Vidrio?	175
668.5	Progresos recientes en la Química de la Perfumería	92
674	INDUSTRIA DE LA MADERA	
674.03:620.193.82	La Pudrición de la Madera por los Hongos ..	112
681	MECANICA FINA	
681.14	Las modernas Máquinas Calculadoras ..	65
7	BELLAS ARTES. ARQUITECTURA	
727.5	El Laboratorio moderno: Problemas de su Construcción	38
741.042	El Arte del Dibujo en los Trabajos científicos	70
91	GEOGRAFIA	
910.4:92	El Capitán James Cook	11
92	BIOGRAFIA	
92:541.2	Amedeo Avogadro	62
92:910.4	El Capitán James Cook	11

REVISTA DE LIBROS

Página

ALEXANDER, A. E., y JOHNSON, P. Colloid Science .. 145
BAWN, C. E. H. The Chemistry of High Polymers .. 48
BECK, A. H. W. Velocity-modulated Thermionic Tubes 148
BIBLIOGRAPHIA INTERNATIONALIS BRILL. Bookforecast 148
BOOTH, A. D. Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis 96
BOURNE, H. K. Discharge Lamps for Photography and Projection 144
BULLOUGH, W. S. Practical Zoological Illustrations, Invertebrates 148
BUSTINZA, FLORENCIO. De Koch a Waksman: La Estreptomicina y la Lucha contra el *Mycobacterium tuberculosis* 144
CHALMERS, J. ALAN. Atmospheric Electricity .. 200
CHEMICAL SOCIETY. Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1947, Vol. XLIV 95
COOPER, H. J. (publicado por). Scientific Instruments II 147
DAVIES, OWEN L. (redactado por). Statistical Methods in Research and Production 147
DEWAR, M. J. S. The Electronic Theory of Organic Chemistry 144
GAYDON, A. G. Spectroscopy and Combustion Theory 145
HUME-ROTHERY, WILLIAM. Electrons, Atoms, Metals and Alloys 145
INSTITUTE OF PHYSICS. The Measurement of Stress and Strain in Solids 147
JAMES, THOMAS H., y HIGGINS, GEORGE C. Fundamentals of Photographic Theory 146

Página

KONORSKI, JERZY. Conditioned Reflexes and Neuron Organization 200
LLOYD, BLODWEN (preparado por). Science in Films 144
MCINTYRE, A. R. Curare, its History, Nature and Clinical Use 48
MURNEEK, A. E., y WHYTE, R. O. Vernalization and Photoperiodism, Symposium 96
NICKERSON, WALTER J. (publicado por). Biology of Pathogenic Fungi 148
PHILBRICK, F. A., y HOLMYARD, E. J. A Text Book of Theoretical and Inorganic Chemistry 200
PORTEOUS, CRICHTON. Pioneers of Fertility 147
READ, JOHN. Humour and Humanism in Chemistry 48
READ, JOHN. The Alchemist in Life, Literature and Art 48
ROSS-CRAIG, STELLA. Drawings of British Plants .. 146
ROWE, A. P. One Story of Radar 148
SHERWOOD TAYLOR, F. (publicado por). Ambix: the Journal of the Society for the Study of Alchemy and Early Chemistry 96
SOUTHGATE, B. A. The Treatment and Disposal of Industrial Waste Waters 145
STIMSON, DOROTHY. Scientists and Amateurs .. 200
STOUT, GEORGE L. The Care of Pictures 48
UHLIG, HERBERT H. (publicado por). Corrosion Handbook 146
WORK, T. S., y ELIZABETH. The Basis of Chemotherapy 144

Impreso en la Gran Bretaña en THE KYNOCH PRESS, *Witton, Birmingham, 6, para los editores*
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, *Londres, S.W.1*

ENDEAVOUR

Revista trimestral designada a registrar el progreso
de las ciencias al servicio de la humanidad

VOLUMEN VIII ENERO 1949 NUMERO 29

The Philosophical Magazine

Al finalizar el siglo XVIII, el creciente interés en toda actividad científica halló expresión en un suceso de importancia fundamental en la historia del conocimiento científico: la fundación de publicaciones periódicas dedicadas a las distintas ramas de la ciencia. Hasta dicha fecha, las diversas publicaciones ya existentes trataban del ámbito entero del esfuerzo científico, y aun, en verdad, de todo el conocimiento; pero ahora surgía un órgano de expresión de quienes concretaban y hacían más exigente su labor cognoscitiva. Aparecieron en Francia los *Annales de Chimie*, en Alemania el *Journal der Physik* (que más tarde se transformó en los *Annalen der Physik und Chemie*), y en Inglaterra, en 1798, el conocido *Philosophical Magazine*, que acaba de celebrar su CL aniversario con la publicación de un número conmemorativo dedicado principalmente a la historia del movimiento de la Filosofía Natural durante el siglo XVIII.

« Filosofía Natural» fué el título elegido por Newton para el libro con que inauguraba una nueva era en la física y la astronomía; en 1807, Thomas Young titula su libro *Lectures on Natural Philosophy* (Conferencias sobre Filosofía Natural); y aún hoy en las universidades de Escocia los estudios de física se conocen bajo el mismo nombre. En un principio el *Philosophical Magazine* publicó noticias que cubrían un amplio campo: química, astronomía, geología, y, a veces, asuntos biológicos, pero se interesaba primordialmente en la física, y gradualmente adquirió renombre en todo el mundo civilizado como órgano en el que se publicaban sin retraso los resultados de investigaciones originales en el campo de la física.

El *Philosophical Magazine* — o « Phil. Mag.» en la abreviatura cariñosa con que le designan las gentes de ciencia — tiene una interesante historia. Lo fundó un escocés, Alejandro Tilloch (quien por una razón desconocida prefirió cambiar así el nombre de su padre, Tulloch), como empresa personal suya, y desde entonces ha conservado tal carácter de publicación independiente de las esferas oficiales. Ha salido, desde 1827, de las prensas de Taylor y Francis, en un viejo edificio de la Red Lion Court (Patio del León Rojo), en la *City* londinense, que produce en el visitante una impresión de agradable sorpresa, con su hermosa escalinata siglo XVII y las retorcidas columnas de madera estilo jacobino que sostienen la balustrada, y las viejas salas en las que las vastas alacenas de la época sirven hoy de amplias estanterías. Una atmósfera de sobria y sólida tradición, de honesta artesanía, muy apropiada, como fondo, a la producción de una revista científica que, aunque fructifica en el presente tiene sus raíces en el pasado, y para la que es indispensable la cuidadosa composición a mano de un cajista especializado, a fin de que todo el aspecto matemático de la publicación aparezca con gran claridad.

Volviendo, pues, la vista a los primeros días del *Magazine*, tenemos clara prueba del interés que despertó en el mundo científico en el hecho de que David Brewster aceptase el cargo de redactor y lo conservase hasta su muerte, treinta y seis años más tarde. Después, Kelvin, Lodge, y J. J. Thomson, como redactores, pusieron al servicio de la revista la influencia de sus prestigiosos nombres, y el apoyo de Irlanda lo demuestra la inclusión de Fitzgerald y de John Joly. Es dudoso que dichos sabios tomasen parte activa en la dirección de la revista ya que muchos de ellos vivían lejos de Londres, pero sí podía consultárseles, y la presencia de sus nombres era una garantía de la confianza que el mundo científico sentía en la conducta de la publicación; debieron además, sin duda, influir para que otros colegas suyos de primer orden colaborasen en el *Magazine*.

Y ¡ qué espléndida lista de colaboradores ! Faraday, Airy, Joule, Rowan Hamilton, Kelvin, Stokes, Rayleigh, son nombres británicos que se nos vienen enseguida a las mientes, mientras que Helmholtz y Witkowski nos recuerdan los grandes sabios de Europa que también colaboraron. Algunos de los físicos norteamericanos más eminentes, tales como Rowland, publicaron en el *Magazine*; el famosísimo trabajo de Michelson y Morley apareció en 1887. Pero fueron el electrón, la radioactividad, y otros aspectos de la física atómica los que trajeron consigo la época dorada del « Phil. Mag. ». No sólo publicaron J. J. Thomson y Rutherford la mayoría de sus trabajos en la revista, sino que también lo hicieron sus colaboradores y discípulos, ingleses y extranjeros. Abramos esas dos obras eminentes, *The Conduction of Electricity Through Gases* (La conducción de la electricidad a través de los gases) de Thomson y *Radioactivity* de Rutherford y hallaremos que sus páginas están llenas de referencias al « Phil. Mag. ». El primer estudio de Rutherford sobre la estructura nuclear del átomo, los primeros trabajos de Bohr sobre la estructura atómica, la publicación y desarrollo de la ley de Moseley, las investigaciones iniciales de Aston sobre los isótopos, todos ellos aparecieron en el *Magazine*. Sería una exageración, pero no excesiva, decir que el fundamento todo de la moderna física atómica puede reconstruirse a base de las colaboraciones en el « Phil. Mag. » en los treinta años a partir de 1895.

Sería ocioso pretender que el *Philosophical Magazine* goza hoy de la reputación de los días en que era el principal órgano de expresión de las escuelas de investigación de Cambridge y Manchester, cuando la pregunta eterna en todos los laboratorios de Europa y América era « ¿ Qué publica el « Phil. Mag. » este mes ? » Muchos factores militan contra la rápida publicación, tan característica antaño, que era entonces posible; los grandes protectores del pasado han desaparecido también, y sus sucesores tienen otras tradiciones y otros lazos; mientras que las sociedades científicas que se interesan en los estudios físicos han mejorado y ampliado sus órganos de publicación. No nos cabe duda, por fortuna, de que los actuales directores del *Magazine* conocen bien la posición presente y se esfuerzan porque dicha publicación vuelva a ocupar el lugar de honor que siempre ha tenido en el ámbito de la inter-comunicación científica. Cuando apareció, no publicó el *Magazine* una declaración de propósitos: al lector le correspondía colegir por su contenido las directivas de su editor, siendo indudable que el propósito general de la revista cambió como consecuencia de las circunstancias. Del mismo modo, en el momento presente, no hay un propósito declarado de reforma y mejora, pero hay ya signos de haberse iniciado una vigorosa campaña para incrementar la utilidad de la revista y elevar el interés general e importancia de sus comunicaciones. También sabemos que se ha iniciado una más cuidadosa selección de las colaboraciones y que se realizan especiales esfuerzos para publicar con el mínimo retraso toda información acerca de las investigaciones verdaderamente significativas. Más adelante veremos si se piensa ayudar la publicación de trabajos sobre temas especiales, asunto éste que requiere cuidadosa consideración del consejo editorial. Por lo que a la tradición respecta, en el momento de mayor esplendor de la revista solía existir una preponderancia de estudios de cierto tipo, motivada por la influencia de las grandes escuelas de investigación a que nos hemos referido, pero al mismo tiempo aparecían también trabajos sobre todas las demás ramas de la física teórica y experimental. Muy pronto podremos ver las líneas generales del propósito editorial; mientras tanto se ha alterado ya el formato, haciéndolo más atrayente, y se ha fortalecido el consejo editorial con la adición del Profesor N. F. Mott, quien asume las obligaciones de redactor gerente, lo que es ya en sí un paso importante. Los restantes miembros de dicho cuerpo — Sir Laurence Bragg, Sir George Thomson, y Dr. Allan Ferguson — son símbolo de la confianza que en la revista ponen los directores del movimiento científico. Esperamos con agudo interés el resultado de un nuevo período de actividad del *Philosophical Magazine*, deseándole la mejor fortuna en su jornada hacia el II Centenario.

Redactor: E. J. HOLMYARD, M.A., M.Sc., D.Litt., F.R.I.C.
Redactor auxiliar: TREVOR I. WILLIAMS, B.A., B.Sc., D.Phil.
Ediciones extranjeras: J. A. WILCKEN, B.Sc., Ph.D.

Imperial Chemical Industries, Nobel House, Buckingham Gate, Londres, S.W. 1

El mecanismo de las reacciones químicas

MICHAEL POLANYI

La naturaleza detallada del mecanismo de los cambios químicos fué, por necesidad, problema insoluble hasta que se hubieron establecido los principios esenciales de la estructura atómica. Sin embargo, se han realizado notables progresos durante las dos décadas últimas, principalmente a base de la mecánica quántica. El Profesor Polanyi, uno de los más destacados investigadores en dicho campo, describe la hipótesis de la « transferencia electrónica » en las reacciones químicas, y sus aplicaciones.

Las investigaciones de los últimos veinte años han ido aclarando gradualmente la curiosa interacción atómica que constituye todo cambio químico. Ya se sabía al principio de dicho período que la constante de velocidad de las reacciones químicas toma la forma establecida por Arrhenius, $k = Ze^{-Q/RT}$, conociéndose asimismo bastante bien la naturaleza de la constante independiente de la temperatura Z. Venía a significar, o bien el número de colisiones por segundo ocasionadas entre las moléculas en reacción (Trautz), o bien — en el caso de reacciones unimoleculares — el número de fluctuaciones por segundo en el contenido de energía del enlace químico sobre el que influye primordialmente la reacción [1]. También estaba claro que el factor $e^{-Q/RT}$ indicaba la probabilidad de que una colisión o una fluctuación superasen una barrera de energía de altura Q; pero se desconocía lo que en realidad indicaba la energía de activación Q, así como el tipo de moción que efectuaban los átomos al « saltar la barrera de energía ».

LA MECANICA QUANTICA

La publicación del estudio de F. London en 1928 [2] inició una nueva era: ofrecía un principio, presentado en términos de la nueva mecánica quántica, según el cual se podía, cuando menos, representar la reacción química más simple (un átomo libre que ataca a una molécula diatómica) en detalle, y aun calcularse en detalle, aunque de manera un tanto imprecisa. Siguiendo dicho principio H. Eyring y yo lo aplicamos a algunos ejemplos concretos [3], pareciendo dar buenos resultados, si bien el nuevo método era un tanto abstruso.

LA TEORIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRONICA EN LAS REACCIONES QUIMICAS

Un enfoque más directo y que procura además explicar las amplias variaciones de la reactividad química fué propuesto por Ogg y Polanyi en 1935 [4]. Aunque queda limitado a las reacciones en que se produce la transferencia de un electrón desde un centro a otro, cubre, con todo, el extenso campo de los procesos químicos más comunes. Si consideramos la ordenación espacial de las partículas elementales (átomos e iones) en el estado inicial y final de una reacción, hallaremos que en ambos casos los átomos unidos por un enlace químico se hallan más próximos entre sí que los que no están enlazados. Como en toda reacción química se están rompiendo enlaces de continuo y formándose otros nuevos, siempre resulta una re-ordenación átomica; los átomos que ahora están juntos han de separarse más tarde, y los que estaban separados se reunirán. Veamos el caso simple de tres partículas que reaccionan del siguiente modo:

$$AX + B = A + XB;$$

lo que significa que X tiene que apartarse de su estrecha unión con A para enlazarse con B. Según nuestra hipótesis el enlace A-X se estira de tal modo que X llega a un punto tan próximo a B que puede transferirse a esta partícula sin que sea necesario un suministro adicional de energía. La configuración de las partículas al producirse la transferencia se llama *estado transicional* de la reacción. El trabajo necesario para obtener tal estado se supone que representa la energía de activación Q.

Tal hipótesis (que como es natural debe ser desarrollada aún más para que tenga utilidad práctica) parece indicar directamente cierta relación entre la fuerza de enlace y la reactividad química. Si suponemos la oxidación de una serie de hidrocarburos de tal modo que A-X represente el enlace C-H en los diversos hidrocarburos, el cual ha de romperse mediante la transferencia de H al agente oxidante, entonces podemos transcriber el proceso así:

$$R{-}H + {\cdot}Ox = R{\cdot} + HOx$$

donde R varía en una serie R, R′, R″, . . . etc. Si hallamos luego que ciertos hidrocarburos tales como el *iso*butano y el tolueno se oxidan mucho más rápidamente que el metano, podemos entonces suponer que ello se debe a que es necesario un menor trabajo para debilitar los enlaces R-H expuestos a la oxidación en el *iso*butano y el tolueno que en el metano. En otras palabras: trataremos de explicar la crecida reactividad observada en la serie R-H, R′-H, R″-H, etc., mediante la suposición de que existe un descenso correspondiente en la energía de los enlaces R-H, R′-H, R″-H, etc.

DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ENLACE

En los diez años últimos se ha venido haciendo cada dia más claro que la energía necesaria para romper un enlace de un tipo dado, varía considerablemente en moléculas orgánicas distintas, hallándonos hoy en camino de obtener un método de amplia aplicación para la determinación de las energías de enlace en toda una serie de compuestos orgánicos.

Dicho método consiste en observar la velocidad de pirólisis en condiciones tales que la rotura del enlace bajo estudio sirva para determinar la valoración de la energía. La primera condición es, naturalmente, que dicho enlace sea el más débil de la molécula; es necesario además, para el adecuado funcionamiento del método, que el proceso primario de la rotura del enlace no vaya seguida ni de una reacción inversa ni de una reacción continua de progresión infinita. Según M. Szwarc (1947) dichas condiciones se cumplen en la pirólisis del tolueno [5]; en tal caso el enlace más débil es el eslabón C-H del grupo metílico, siendo, por lo tanto, el proceso primario:

$$C_6H_5.CH_3 = C_6H_5.CH_2\cdot + H.$$

Como el átomo H reacciona inmediatamente con el tolueno en exceso para producir H_2 o CH_4 (a lo que sucede la formación de dibencilo y benceno) no se produce aquí ni una reacción continua ni una inversa, pudiéndose medir el número de enlaces rotos por segundo por medio de la cantidad de gas que se desprende de la pirólisis.

Las observaciones sobre el tolueno dan un valor de la energía del enlace C-H en el grupo metílico. La constante de velocidad es

$$k = 2 \times 10^{13} \times e^{-77500/RT}$$

El factor 2×10^{13} corresponde estrechamente al número predeterminado teóricamente de las fluctuaciones de energía en el enlace roto por la pirólisis, mientras que la cantidad 77.500 puede representar la energía de dicho enlace en cal/mole.

Semejantes observaciones de Szwarc sobre la pirólisis del propileno han dado:

$$k = 2{,}5 \times 10^{13} \times e^{-78000/RT}$$

para la velocidad de disociación en el grupo metílico [5*a*].

Ello revela un descenso muy notable de energía en un enlace C-H, comparado con el metano. Se ha establecido, por una variedad de métodos (incluso la aplicación indirecta de la pirólisis), que la disociación $CH_4 = CH_3 + H$ absorbe 102 kcal/mole; de modo que el cambio de un átomo H del metano por un grupo fenilo parece reducir la energía del enlace C-H en el grupo metílico en 24,5 kcal/mole. Es importante notar que se ha intentado una más amplia aplicación del método de pirólisis en los yoduros orgánicos en los que, por lo general, el enlace C-I es el más débil, obteniéndose resultados favorables, lo cual viene a descubrir señaladas reducciones en la energía de enlace al alargarse las cadenas alifáticas y ramificarse tales cadenas en el carbono α [6].

Una vez que se ha determinado la variación de energía de un enlace dado — sea, por ejemplo, una serie de enlaces C-I en distintas posiciones — puede extenderse el resultado mediante calorimetría a otros tipos de enlaces carbónicos que tienen idéntica posición. Asi, la exacta determinación calorimétrica por Rossini [7] del calor de formación de una serie de alcoholes R-OH, R′-OH, etc., de los correspondientes hidrocarburos R-H, R′-H, etc., da el variable calor de substitución de la serie de reacciones [8]:

$$R\text{-}OH + H = RH + OH,$$
$$R'\text{-}OH + H = R'H + OH, \text{ etc.}$$

De modo que, si se han obtenido las energías de los enlaces R-H, R′-H, puede pasarse de ellas a las energías de R-OH, R′-OH, etc.

A. R. Ubbelohde [9] y H. A. Skinner, independientemente, han iniciado una nueva línea de investigación que promete incluir en el método de determinación calorimétrica del calor de substitución los enlaces carbónicos-halógenos que son muy difíciles de estudiar con la calorimetría de combustión. Skinner y sus colaboradores [10] determinan, por ejemplo, los calores de las reacciones:

$$Cd(CH_3)_2 + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2CH_4$$
$$\text{y } Cd(CH_3)_2 + 2I_2 = CdI_2 + 2CH_3I,$$

de los que deducen el calor de reacción:

$$CH_3I + H = CH_4 + I.$$

LA REACCION DE LA LLAMA DE SODIO

Explicábamos más arriba la teoría de la transferencia electrónica con el ejemplo de un proceso de oxidación en el que un átomo de hidrógeno queda transferido a un agente oxidante denominado Ox. Al hacerlo así recordábamos ciertas observaciones muy interesantes notadas durante nuestras investigaciones en el laboratorio de Billingham referentes al notable paralelismo entre la oxidabilidad de una serie de hidrocarburos por el dióxido de nitrógeno y la reducción de la energía de sus enlaces C-H más débiles, comparada con la energía del enlace C-H en el metano [11]. El caso tiene interés especial ya que la oxidación es uno de los procesos químicos más importantes, que, sin embargo, no ha sido estudiada suficientemente para servir de material para la aplicación de nuestra teoría. Hasta tanto sea así, lo que puede muy bien resultar de las investigaciones que el Profesor M. G. Evans lleva a cabo actualmente en Leeds [12], tendremos que utilizar las reacciones de los haluros orgánicos con el vapor de sodio para ilustrar el mecanismo de la transferencia electrónica.

A fin de comprender claramente dichas reacciones debemos tener presente el método experimental de observación, cuyo aparato aparece ilustrado en líneas generales en la figura 1. Una corriente de gas inerte, a una presión de unos milímetros, surge por una espita arrastrando consigo un vestigio de vapor de sodio que reacciona frente a la espita con un exceso del haluro orgánico. Se determina la profundidad de penetración del vapor de sodio en el espacio frente a la espita, reduciéndose luego su presión parcial a un nivel en el que la resonancia luminosa del sodio se haga imperceptible (unos 10^{-5} mm.). En igualdad de otros factores, cuanto más lenta sea la reacción más profunda será la penetración. La presión parcial de los diferentes haluros orgánicos necesaria para mantener idéntica profundidad de penetración del vapor de sodio será la medida inversa de la velocidad de reacción de dichos haluros con el vapor de sodio.

El proceso químico desarrollado en el caso de los cloruros será:

$$RCl + Na = R\cdot + Cl^{-}Na^{+}.$$

La partícula Cl se divorcia de su compañera R uniéndose a Na, mientras R se convierte en un radical libre. Se trata de una reacción de transferencia electrónica del átomo de sodio al de cloro. El tratamiento teórico va indicado en el diagrama de la figura 2, donde aparece la ordenación de las partículas en la fase inicial, transicional y final, ilustrando asimismo los dos estados electrónicos alternativos de la fase transicional. Se observa que, para hacer posible la transferencia electrónica, es necesario estirar el enlace C-Cl para permitir el incremento de tamaño del ión Cl^{-} formado por la transferencia de un electrón de Na a Cl. Las curvas de energía muestran la determinación de la energía de activación, suponiéndose que la transferencia electrónica se produce en la configuración cuando la energía es idéntica antes y después de dicha transferencia. La curva de la izquierda (1) representa la energía necesaria para estirar el enlace R-X, y la de la derecha (2) la energía de repulsión entre el radical libre R y el ion X^{-}. La energía del estado transicional queda fijada mediante el cruce de ambas, y la energía de activación Q es la altura de este punto de cruce tomada desde la energía del estado inicial [4].

Los cálculos de la energía de activación llevados a cabo sobre dicha base han producido valores suficientemente próximos a los observados experimentalmente [13]. Tienden sin embargo los valores calculados a ser algo elevados, lo que se debe a que en el cálculo se desprecia la energía de resonancia presente en el estado de transición, debido a las dos configuraciones electrónicas posibles [14].

Nuestro diagrama de energías puede extenderse fácilmente para mostrar con mayor precisión que un descenso en la energía del enlace R-X puede reducir la energía de activación y causar un incremento de la reactividad. Ello aparece

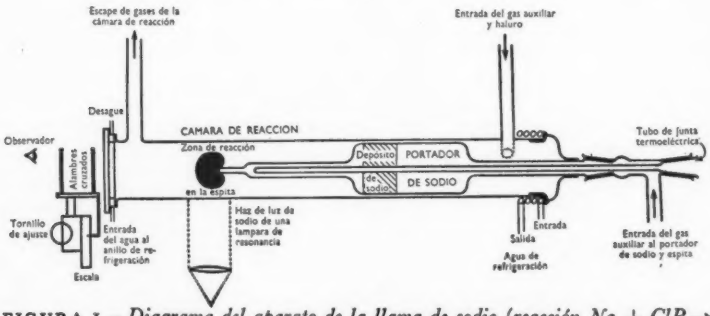


FIGURA 1 – *Diagrama del aparato de la llama de sodio (reacción Na + ClR→ $Na^{+}Cl^{-}$ + R). El experimentador ajusta un par de alambres horizontales a los bordes superior e inferior de la « zona de reacción », cuyo diámetro representa la penetración del vapor de sodio en el haluro circundante.*

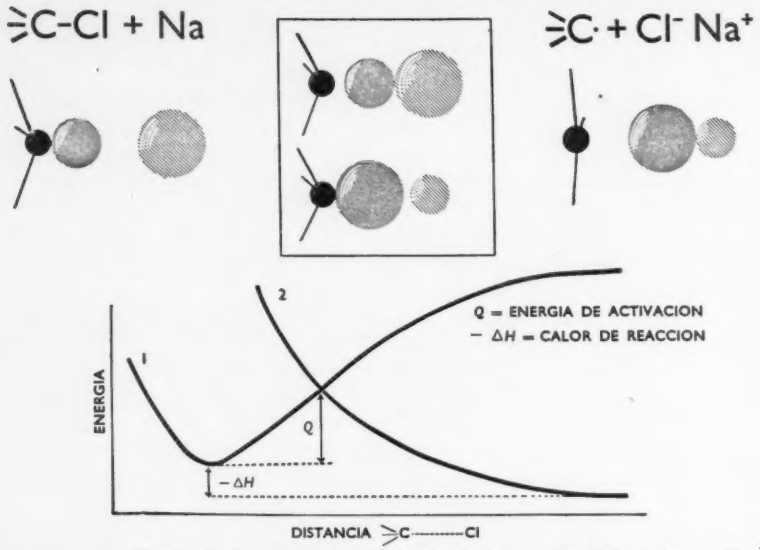


FIGURA 2 – *Teoría de la energía de activación de la reacción RCl + Na = R + ·Cl⁻Na⁺. El estado transicional muestra tres configuraciones de resonancia, antes de la transferencia electrónica (arriba) y después de la misma (abajo). La curva 1 es la de energía de enlace de R-Cl. La curva 2 es la de energía de repulsión de las partículas R· y Cl⁻.*

ilustrado en la figura 3 con relación a una serie R-X, R'-X. Se puede también expresar la relación así ilustrada como el paralelismo entre el calor de reacción $-\triangle H$ y la velocidad de reacción [4, 14]. Mientras el calor de reacción aumenta en la misma proporción en que decrece la energía de los enlaces de carbono rotos, el descenso correspondiente en la energía de activación Q parece ser sólo una fracción (poco más de un cuarto) de dicho descenso. Esto es:

$$Q - Q' = \alpha(\triangle H - \triangle H')$$
$$\alpha \sim 0{,}25$$

Existen bastantes pruebas en apoyo de dicha conclusión. Si trazamos las energías de activación de la reacción de la llama de sodio (calculada según la ecuación de Arrhenius $Q = -RT \log k/Z$) contra la coordenada de las energías aproximadamente conocidas de los enlaces R-Cl rotos en la reacción resulta una relación lineal que se ajusta bastante bien a los datos, por lo menos mientras nos limitemos a compuestos en los que R representa un radical hidrocarbúrico puro [6]. Cuando R contiene un grupo negativo — como un CO cerca del centro de la reacción — éste incrementa la reactividad hasta un valor muy por encima del que correspondería a la energía de enlace R-Cl. La razón parece hallarse en el incremento de la energía de resonancia en el estado transicional, originada en la presencia de configuraciones electrónicas adicionales [15]. Dicho efecto queda bien ilustrado en las recientes observaciones de E. Warhurst y sus colaboradores sobre las reacciones en la llama de sodio de los orto-, meta-, y para-metoxi-bromobencenos [16]. El compuesto orto- reaccionó tres veces más rápidamente, el meta- 1,5 veces, y el para- a la misma velocidad que el bromobenceno. Además de las dos configuraciones electrónicas que corresponden a las fases inicial y final, la fase transicional contiene en este caso la configuración adicional del tipo:

$$CH_3O^- \cdot C_6H_4Br\ Na^+,$$

cuya estabilidad — y la consecuente efectividad en rebajar la energía de la fase transicional — depende de la proximidad de los dos centros de carga opuesta, la cual es mayor en el orto- que en el meta-, y en éste que en el para-metoxi-bromobenceno.

Antes de dejar la reacción entre el vapor de sodio y los haluros orgánicos quisiéramos señalar la razón por la que tiene tanta importancia teórica, a nuestro parecer, entre todas las reacciones orgánicas. Es una reacción gaseosa bimolecular, y representa, por lo tanto, la colisión entre

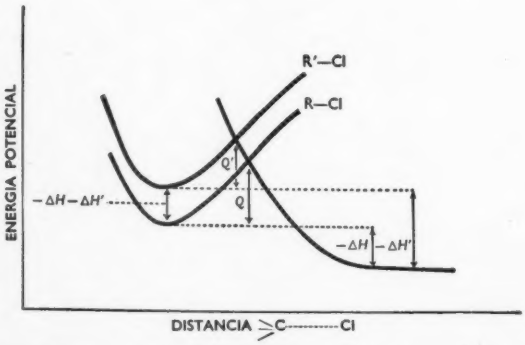


FIGURA 3 – *Ilustración de la relación* $Q - Q' = \alpha(\triangle H - \triangle H')$, *donde* $\alpha < 0{,}5$. *El diagrama aplica la derivación de la energía de activación (Fig. 2) al caso de dos compuestos RCl y R'Cl, cuyas energías de enlace difieren en el valor* $\triangle H - \triangle H'$.

solas dos partículas. (Las reacciones en solución están generalmente complicadas por el papel representado por el solvente.) Es más, el tratamiento teórico de las reactividades variables de los diferentes radicales orgánicos R, R′, etc., se simplifica considerablemente por el hecho de que sólo se tienen que tomar en consideración tres átomos en el proceso: el carbono α C, el halógeno X enlazado a C, y el átomo Na que ataca a X. Cualquier otro substituyente que unamos a C afectará a la reacción únicamente en tanto que modifica el enlace C-X, ya que se encuentra bien lejos del átomo atacante Na y no estorba la aproximación de éste a X.

SUBSTITUCION POR IONES NEGATIVOS

Las características distintivas de la reacción de la llama de sodio pueden presentarse más claras por contraste si estudiamos otra serie comparativamente simple de reacciones, tanto más cuanto que dicha serie se refiere a la misma serie de haluros orgánicos. Nos referimos a la substitución iónica ejemplificada usualmente por:

$$I^- + RCl = IR + Cl^-,$$

y efectuada por lo común en una solución de acetona. Podemos comenzar de nuevo con una imagen de la colocación inicial y final de las partículas reactivas, construyendo el estado transicional que conduce de una a la otra. Dejando a un lado las moléculas del solvente, lo que es a menudo permisible en este caso, podemos suponer que la figura 4 representa las fases inicial y final y el estado transicional en el caso de una reacción de transferencia iónica:

$$I^- + RI = IR + I^-.$$

Notamos que la reacción resulta en la inversión óptica en el carbono α (Meer y Polanyi, 1931) [17], lo cual quedó confirmado mediante el estudio de la racemización de los haluros ópticamente activos bajo la influencia del ión halógeno [18]. Se demostró que la cinética de dicho proceso reflejaba un cambio iónico básico, como en el ejemplo:

$$I^- + l\text{-}RI = d\text{-}IR + I^-,$$

lo que conduce a una mezcla en equilibrio de ambos antípodas ópticos. Hughes y sus colaboradores [19] obtuvieron una prueba final de dicha teoría mediante el uso de isótopos radioactivos, que les permitieron determinar directamente la velocidad de la reacción de cambio atómico y compararla con la velocidad del concomitante proceso de racemización.

No incluímos un diagrama de energía de la figura 4, ya que en dicho caso la función de energía es demasiado compleja para representarla en una carta. Pero podemos, con todo, reconocer los elementos que forman la energía del estado transicional. En ambas fases electrónicas existen tanto el esfuerzo debido a la extensión del enlace carbono-halógeno como la presión ejercida por un ión halógeno sobre el centro carbónico. También existirá cierta presión sobre los substituyentes enlazados a dicho centro, y podemos preveer que si estos últimos son voluminosos podrán escudar muy efectivamente el centro contra el ataque de un ión que busca reaccionar con él. De aquí que este tipo de reacción debe presentar considerable dificultad estérica por los substituyentes unidos al carbono α.

Tales factores fueron tenidos en cuenta desde un principio, en sentido general, cuando se presentó por vez primera la teoría de la transferencia electrónica de las reacciones; la importancia decisiva de la obstrucción estérica en reacciones del tipo bajo estudio había sido ya postulada por Meer y Polanyi en 1931, quienes explicaron la disminución de la velocidad de substitución iónica en la serie C_2H_5-, C_3H_7 sec.-, C_4H_9 tert.-, halúrica por el aumento de la obstrucción estérica causado por la sucesiva substitución de átomos de hidrógeno por los grupos metílicos más voluminosos.

La teoría esbozada más arriba fué asimismo utilizada para realizar cálculos detallados de las energías de activación basados en dicha teoría, los que, en un principio, se referían a reacciones de intercambio atómico del tipo $I^- + CH_3I = ICH_3 + I^-$, en las que la obstrucción estérica podía desdeñarse [4]. Los resultados coincidieron

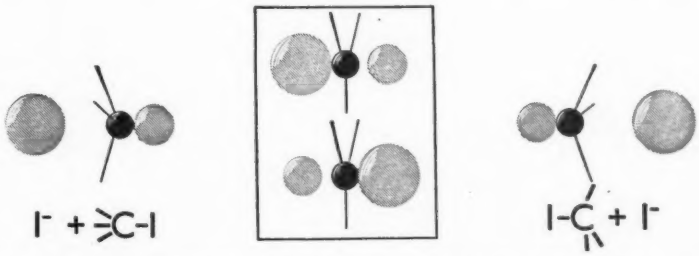


FIGURA 4 – *Configuración de los estados inicial y final de la reacción de cambio iónico $I^- + RI = IR + I^-$. El estado transicional entre ambos muestra la configuración antes de la transferencia electrónica (arriba) y después de la misma (abajo).*

bastante con los datos experimentales, aunque de nuevo los valores calculados tendían a aparecer mayores, lo que podía deberse al hecho de que la teoría de la transferencia electrónica no toma en cuenta la energía de resonancia en el estado transicional.

Un estudio teórico más amplio de las reacciones de dicho tipo tenía que hacerse esperar hasta que se obtuviesen métodos de cálculo de los efectos de la obstrucción estérica en la velocidad de reacción, lo cual se consiguió, en términos generales, al tomar en cuenta el radio de substituyentes de Van der Waals [20]. La figura 5 sirve de ilustración de este punto mostrando la obstrucción que los grupos metílicos unidos al carbono α del cloruro butílico terciario presentan al ataque de un ión Cl^- al centro de reacción; tales grupos aparecen representados en la misma forma que en los conocidos modelos de Fisher, con los átomos aumentados en su lado exterior en 0,6–0,8 Å en comparación con el radio atómico derivado de las distancias de enlace.

Aplicación reciente de dichos principios a los datos conocidos ha sido objeto de estudio en detalle por A. G. Evans [21]. Parece ahora claro que cuando se substituye un átomo de hidrógeno en un haluro metílico se introduce, por lo general, una obstrucción estérica para la substitución iónica, cuyo efecto es contrarrestar considerablemente cualquier debilitación concomitante del enlace del halógeno carbónico que, en sí misma, facilitaría la reacción. Esto tiene siempre validez para el caso de la substitución de átomos de hidrógeno por grupos metílicos en el centro carbónico, pero existen dos casos en los que no es así; la substitución por los radicales fenílico y vinílico se ha mostrado que no causan marcada obstrucción estérica, mientras que su efecto debilitante sobre la energía del enlace del halógeno carbónico se sabe que es muy grande. Por lo tanto, en dichos casos, esto es, en los haluros bencil- y alil-, la substitución iónica debiera ser mucho más rápida que con el compuesto etílico, lo que comprueba la experimentación. La teoría permite la valoración de todos estos efectos en forma semi-cuantitativa, y los resultados coinciden bastante bien con la experimentación.

Cuando se trata de radicales que contienen grupos negativos nos encontramos con una aceleración semejante, debida a la resonancia adicional del estado de transición, como hemos visto en el caso de la reacción de la llama de sodio; el electrón del ión atacante representa el papel del electrón del átomo de sodio [15].

Mientras tanto debemos concluir que la substitución iónica de los haluros orgánicos introduce un factor adicional importante a los que determinan la velocidad de la reacción de la llama de sodio: esto es, la obstrucción estérica que presentan los substituyentes voluminosos en el carbono α. Por lo general, su efecto contrarresta, aunque no invariablemente, los efectos de las cambiantes energías de enlace, que dominan la secuencia de reactividades en la llama de sodio.

SOLVOLISIS UNIMOLECULAR

Aún existe otro tipo de reacción que se presta bien para un examen sistemático de la reactividad de una serie de compuestos orgánicos, y que puede ser también analizado satisfactoriamente en términos del mecanismo de transferencia electrónica en las reacciones químicas. Se trata de la solvolisis unimolecular de haluros orgánicos que, según probaron Ingold y su escuela, se inicia y se regula mediante una disociación electrolítica en un carbonium positivo y un ión halogénico negativo, $RX = R^+ + X^-$, a continuación de la cual el ión carbonium reacciona con el solvente y forma los productos estables de la solvolisis.

No es posible en este caso presentar un diagrama completo de la configuración atómica en los estados inicial y final, porque la producción de un par de iones a partir de un par neutral de átomos necesariamente implica una reorganización extensísima de las moléculas del solvente, y por lo tanto sólo podemos dar un cuadro de los iones y no de sus cápsulas de solvación. La figura 6 (arriba) indica la configuración de las

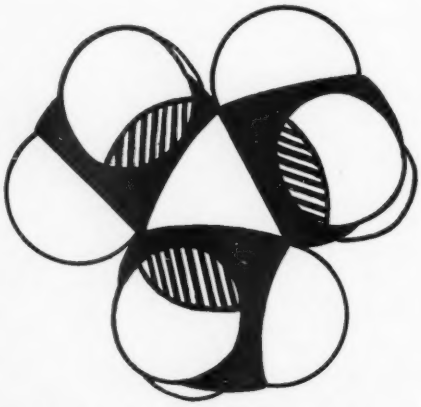


FIGURA 5 – *Modelo de la transición del cloruro butílico terciario para la reacción* $Cl^- + (CH_3)_3C{\cdot}CL = CL{\cdot}C(CH_3)_3 + Cl^-$. *Los átomos de hidrógeno están sombreados para mostrar la penetración de las partículas Cl.*

partículas centrales — el carbono α y el halógeno — en las fases inicial y final del proceso primario de solvolisis unimolecular.

Notamos una vez más que la reacción implica una extensión del enlace C-X para permitir el agrandamiento del átomo X al transformarse en un ión X. Esta extensión queda algo compensada por la paralela reducción del átomo C que sufre la pérdida de un electrón. Sin embargo, más importante es — si comparamos esta reacción con las dos estudiadas antes — el hecho de que la ionización del centro carbónico introduce dos nuevas magnitudes: la energía de ionización (I) del radical y la energía de solvación (S^+) del ión carbonium resultante.

La carta de energía de dicha reacción puede diseñarse fácilmente (figura 6, abajo); en ella se representa el estado inicial por medio de la curva que muestra el cambio de energía para la extensión del enlace C-X. Para el estado final tenemos una nueva curva que representa la energía de los dos iones R^+ y Cl^- en un solvente. Allí donde se cruzan ambas curvas puede efectuarse la transferencia electrónica sin cambio de energía, lo que según nuestra teoría es la característica del estado transicional, y la energía Q del mismo, medida desde el estado inicial, nos da la energía de activación de la reacción. El diagrama muestra que Q no difiere apreciablemente de la energía de la disociación electrolítica ED, que aparece también en la figura [23]. Supondremos, por lo tanto, que dicha magnitud representa el valor de Q.

El procedimiento para estimar la energía de activación de una solvolisis unimolecular nos conduce fácilmente a la siguiente expresión:

$$Q = D + I - E - S^- - S^+,$$

donde D es la energía del enlace C-X, I el potencial de ionización del radical R, E la afinidad electrónica del halógeno, S^- la energía de solvación del ión halógeno X^-, y S^+ la energía de solvación del ión carbonium R^+. Si consideramos una serie de compuestos R-X, R′-X, etc., que contienen idéntico átomo halogénico, la variación de Q será determinada por el cambio de la magnitud $D + I - S^+$.

Dicha teoría fué bosquejada por vez primera al establecerse la de la transferencia electrónica [4]. Sin embargo, se encontraron graves dificultades al querer aplicar a la práctica la suposición de que el potencial de ionización de los radicales es constante, lo que pareció justificable en un primer momento [23]. En particular no parecía explicar el notable incremento de la velocidad de solvolisis

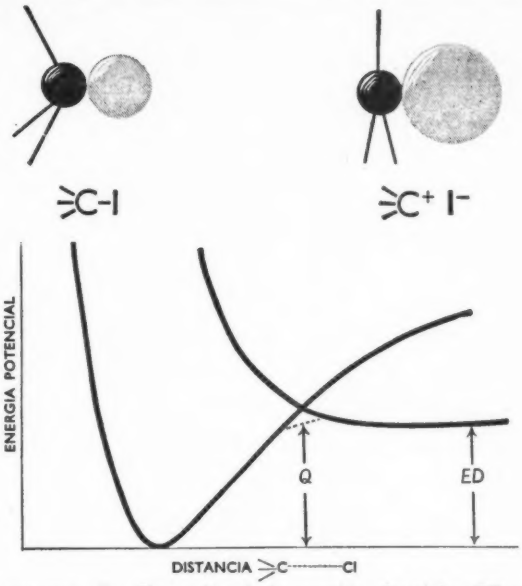


FIGURA 6 – *Ilustración de la reacción electrónica* $RI = R^+ + I^-$.

observado por Ingold en las series etílicas, *iso*-propilícas, y butílicas terciarias. La solución a dicho problema ha sido obtenida recientemente por A. G. Evans [21] con el hecho, derivado de ciertas observaciones de físicos norteamericanos, que el potencial de ionización I de los radicales orgánicos varía en una escala de valores mucho más amplia que la que hasta entonces habíamos supuesto. A. G. Evans ha sumarizado dichos valores en la tabla siguiente, con referencia a los ioduros alquílicos con un solvente acuoso.

Radical	D	I	S^+	$(D + I - S^+)$	ΔQ
CH_3 ..	54·0	232	82	204	
CH_3CH_3 ..	52·0	200	78	174	30
$CH(CH_3)_2$	46·5	179	74	152	22
$C(CH_3)_3$ ..	45·0	165	69	141	11

HIDROLISIS UNIMOLECULAR DE IODUROS ALQUILICOS

Aparece en la última columna el previsto descenso en el valor de la energía de activación (a cero absoluto), que alcanza a 63 kcal. en la extensión de toda la serie. A pesar del carácter aproximado de tales cálculos, es evidente que ofrecen una explicación satisfactoria del enorme incremento en la velocidad de solvolisis que acompaña la unión de grupos metílicos al

carbono α. Parece deberse dicho efecto a un descenso en el potencial de ionización de 232 a 165 kcal./mol. Notemos el efecto opuesto en el descenso de S^+, la energía de solvación del ión carbonium, debida al efecto protector de los voluminosos substituyentes en el carbono α, que representan por lo tanto una obstrucción estérica.

Para las reacciones de la llama de sodio, Q dependía (en casos simples) principalmente de la energía del enlace R-X. Para la reacción de substitución iónica, teníamos que añadir la obstaculización estérica como un segundo factor muy poderoso. Y, finalmente, para la solvolisis unimolecular, tenemos que considerar asimismo los cambios en el potencial de ionización del radical R.

Así que aun en caso de nuestro grupo seleccionado de simples reacciones nos encontramos frente a numerosas complicaciones; pero bien podemos afirmar que los principios generales del mecanismo de las reacciones químicas se han hecho claramente visibles, y que parece posible explicar en términos aproximados la velocidad observada en cierto número de diferentes reacciones.

Detrás de la cuestión de la variabilidad reactiva aparecen nuevos problemas fundamentales. Los amplios cambios en la energía de los enlaces y en el potencial de ionización de los radicales son muy notables. La fórmula química de las substancias orgánicas tendría mucha mayor utilidad para la predicción de las reacciones químicas si pudieran suplementarse con dichos datos; y los principios de la mecánica quántica, sobre los que se apoya la teoría de los enlaces químicos, difícilmente podrán hallar empleo de mayor significado que la dilucidación de las variaciones de dichos valores. Y así resulta que los problemas dinámicos de la química se funden, por el momento, para convertirse en cuestiones de estática molecular: éste parece ser el lógico resultado del proceso iniciado por el trabajo de London en 1928.

BIBLIOGRAFIA

[1] POLANYI, M., y WIGNER E. *Z. Phys. Chem.*, **139**, A, 439, 1928 (Haber Band).

[2] LONDON, F. *Probleme der modernen Physik* (Sommerfeld Festschrift), 1928, p. 104 (S. Hirzel, Leipzig). *Vid.* también *Z. Elektrochem.*, **35**, 552, 1929.

[3] EYRING, H., y POLANYI, M. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **12**, 279, 1931.

[4] OGG, R. A., y POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 604 y 1375, 1935.

[5] SZWARC, M. *Nature*, **160**, 403, (1947); *J. Chem. Phys.*, 16, 128, 1948.

[5a] *Idem.* (Próxima publicación en *J. Chem. Phys.*).

[6] BUTLER, E. T., y POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 19, 1943.

[7] ROSSINI, F. D. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Wash.*, **13**, 29 y 189, 1934.

[8] BAUGHAN, E. C., y POLANYI, M. *Nature*, **146**, 685, 1940.

[9] UBBELOHDE, A. R., y MACKLE, H. *Nature*, **160**, 303, 1947; y *Chem. Ind. Rev.*, p. 806, Diciembre 1947.

[10] CARSON, A. S., HARTLEY, K., y SKINNER, H. A. *Nature*, **161**, 725 (1948); *Proc. Roy. Soc.* (en prensa). SKINNER, H. A. *Chem. Ind. Rev.*, p. 806, Diciembre 1947.

[11] Comunicado con permiso de *Imperial Chemical Industries Ltd.*, Billingham.

[12] Basado en conferencias públicas del Prof. M. G. EVANS, cuyo contenido se publicará próximamente, según nuestras noticias.

[13] EVANS, A. G., y EVANS, M. G. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1400, 1935. EVANS, M. G., y WARHURST, E. *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 593, 1939.

[14] EVANS, M. G., y POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11, 1938.

[15] *Idem. Nature*, **148**, 436, 1941. EVANS, A. G. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 384, 1944.

[16] WARHURST, E., *et coll.* Resultados inéditos.

[17] MEER y POLANYI, M. *Z. Phys. Chem.* **B**, **19**, 164, 1932. *Vid.* también POLANYI, M. *Atomic Reactions*, p. 61 (Williams & Norgate, 1932).

[18] BERGMANN, E., POLANYI, M., y SZABO, A. L. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **20**, 161, 1933. *Vid.* también *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 843, 1936, y OLSON, A. R., y LONG, F. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1294, 1934.

[19] HUGHES, E. D. *et coll.*, *J. Chem. Soc.*, 1525, 1935; 1173, 1936; 209, 1938.

[20] EVANS, A. G., y POLANYI, M. *Nature*, **149**, 608, 1942.

[21] EVANS, A. G. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 719, 1946; y *The Reactions of Organic Halides in Solution* (Manchester University Press, 1946).

[22] HUGHES, E. D., INGOLD, C. K., y PATEL, C. S. *J. Chem. Soc.*, p. 526, 1933. Para otras referencias *Vid.* 'General Discussion on the Mechanisms of Organic Reactions in Liquid Systems,' *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 601, 1941.

[23] BAUGHAN, E. C., EVANS, M. G., y POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 377, 1941.

[24] HIPPLE y STEVENSON. *Phys. Rev.*, **63**, 121, 1943; *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1590, 2766, 2769, 1942.

El Capitán James Cook

SIR MAURICE HOLMES

El Capitán James Cook, cuyo famoso barco *Endeavour* inspiró el título de nuestra revista, hizo el mapa hidrográfico de una gran parte del Océano Pacífico, Australia y Nueva Zelanda, y fué el iniciador de la cartografía marítima científica. La pintura del *Endeavour* por el Comandante Rowland Langmaid (de la Real Flota, retirado), reproducida en la plancha de la página 14, está basada en un dibujo de la época y en los datos auténticos disponibles, y es probablemente la representación más fiel del barco que se ha hecho hasta la fecha.

James Cook representa un notable ejemplo de cómo una constitución sana, un corazón firme y unos nervios templados pueden compensar la desventaja de haber nacido en una cuna humilde. Su padre fué un labrador, establecido en la fecha del nacimiento de James — 27 de octubre de 1728 — en Marton, cerca de Middlesbrough. Allí aprendió James las primeras letras, y al trasladarse su padre, como cortijero, a una granja próxima a Great Ayton, asistió a la escuela local donde adquirió la enseñanza elemental. En 1745 se empleó como recadero en una abacería del pueblecito costero de Staithes, perteneciente a Mr. Saunderson, donde se sintió atraído por la llamada del mar, y se hizo grumete de Mr. Walker, barquero de carbón de Whitby. La experiencia ganada en los ocho años siguientes y su estudio de la geometría y de los principios elementales de la navegación en casa de su patrono, cuando el barco no estaba en el mar, le fueron de gran utilidad en tiempos ulteriores.

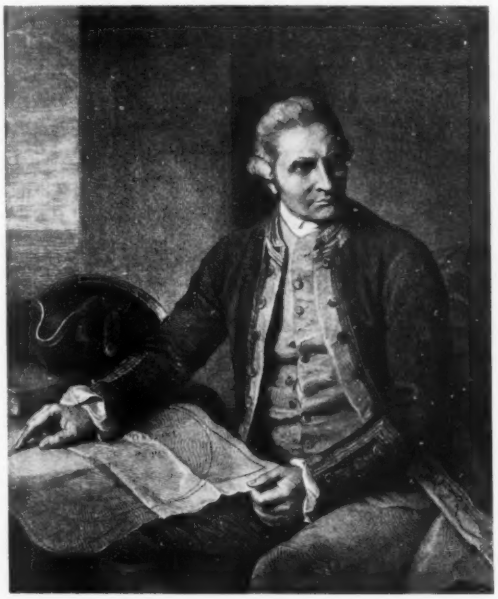


FIGURA 1 – *Grabado de James Cook por Sherwin, con arreglo a una pintura de N. Dame. David Sambwell, en su* Narrative of the Death of Captain James Cook, 1786 (*Relato de la muerte del Capitán James Cook*), *dice que este excelente retrato es el único que guarda parecido con la persona de Cook.*

En 1755 se le ofreció a Cook el mando del último barco de Mr. Walker, pero declinó la oferta e ingresó de voluntario en la Real Flota, como marinero, pensando, según dijo más tarde « probar fortuna por aquel camino ». Su primer barco fué el *Eagle*, cuyo mando se encomendó a poco en al Capitán (más tarde Sir) Hugh Palliser, llamado a ejercer una poderosa influencia en la carrera de Cook y a convertirse en su mejor amigo.

El servicio de Cook en el *Eagle* coincidió con el comienzo de la guerra de los Siete Años. Después de dos años de ligeras acciones, Cook fué nombrado patrón del *Pembroke*, y zarpó hacia Louisburgo, para atacar al Canadá francés. Esto le dió ocasión para hacer su primer experimento hidrográfico: la cartografía de St. Lawrence, tarea que llevó a cabo tan brillantemente que le valió una gratificación especial de 50 libras. Esto animó a Cook, después de su regreso a Inglaterra, a emprender otros trabajos de la misma índole.

Vemos a Cook en 1763 ocupado en trazar la topografía costera de Terranova, donde fué a unírsele al año siguiente Palliser, nombrado Gobernador de la Isla. Durante los cuatro años siguientes, su vida siguió un ritmo regular, pasando el invierno en Inglaterra y el resto del año en Terranova. Pero en este período ocurrió un incidente que ejerció una influencia decisiva en la futura carrera de Cook. Este observó en 1766 un eclipse de sol, cerca del cabo de Ray, y comunicó sus observaciones a la Royal Society, que las publicó en sus *Philosophical*

FIGURA 2 – *El* Resolution *y el* Discovery *en el estuario de Queen Charlotte, Nueva Zelanda. De una acuatinta de Piringer, inspirada en J. Cleveley.*

FIGURA 3 – *La muerte de Cook. De una vidriera que reproduce una pintura de G. Carter.*

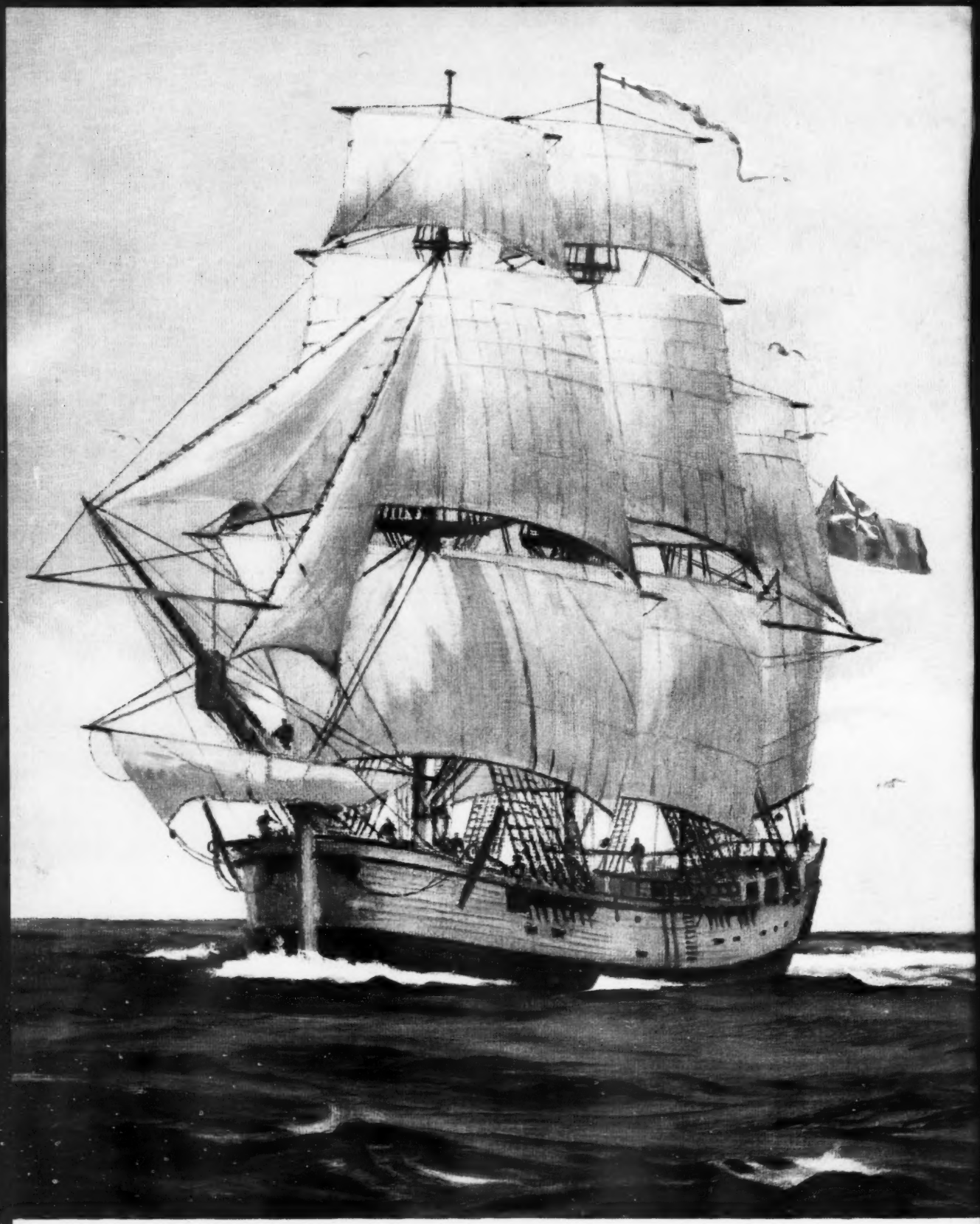


FIGURA 4 – *El* Endeavour. *Estudio imaginario, hecho especialmente para este artículo por R. Langmaid, sobre la base de los datos auténticos disponibles.*

Transactions. Dos años más tarde se pusieron de manifiesto los frutos de aquel incidente y del largo aprendizaje de Cook como cartógrafo marítimo.

En 1768, Cook emprendió su primer viaje alrededor del mundo.

PRIMER VIAJE: 1768–71

Los motivos que originaron el primer viaje de Cook alrededor del mundo fueron en parte científicos, en parte geográficos y en parte imperialistas. Se sabía que en 1769 tendría lugar un tránsito de Venus, cuya observación exacta podría determinar la distancia entre la tierra y el sol, y cuya reaparición no ocurriría hasta después de un siglo. En vista de esto, la Royal Society pidió al Rey una concesión especial de 4.000 libras, con objeto de sufragar los gastos de una expedición que se enviaría al lugar más adecuado para hacer las observaciones oportunas. Esta proposición coincidía con el criterio del Gobierno, que deseaba esclarecer definitivamente una hipótesis, acariciada por muchos geógrafos teóricos, según la cual, debería existir un Continente Meridional desconocido, para contrabalancear la masa de tierra conocida al norte del ecuador, y que anhelaba más aún que, en el caso de que hubiese nuevas tierras que descubrir y anexionar, entraran en posesión de Gran Bretaña y no de Francia.

La petición de la Royal Society fué, por tanto, bien acogida, concediéndose la subvención solicitada. Quedaba por decidir quién sería el comandante de la expedición. Las condiciones esenciales eran que el comandante fuese un oficial de la Flota, experto en cartografía marítima y con algunos conocimientos astronómicos. Solamente Cook reunía tales condiciones, y el 25 de mayo de 1768, amparado por una recomendación de Palliser, recibió el encargo de dirigir la expedición con el rango de Primer Teniente. Se dejó en sus manos la elección del barco adecuado y, comprendiendo que le convendría un barco que pudiese tomar tierra fácilmente, para el caso de que fuese necesario repararlo, eligió un tipo de barco con el que estaba muy familiarizado: un carbonero de Whitby, que había de pasar a la inmortalidad con el nombre de *Endeavour* (« Esfuerzo »).

Las instrucciones recibidas por Cook fueron, en esencia, observar el tránsito de Venus en Tahiti; después, navegar hacia el sur, hasta la latitud de 40°, buscando el supuesto Continente Meridional entre dicha latitud y la de 35°, hasta dar con él o desembarcar en Nueva Zelanda, cuya isla del Sur había sido topografiada en una pequeña parte por Tasman. Si el nuevo Continente no fuese descubierto, Cook debería explorar la costa de Nueva Zelanda y volver a Inglaterra por la ruta del cabo de Buena Esperanza, o del cabo de Finisterre. Con el consentimiento de los indígenas, tomaría posesión de los terrenos inexplorados, en nombre del Rey.

El 25 de agosto de 1768, Cook salió al mar, acompañado entre otros por Green, el astrónomo, y por el joven Joseph Banks, que había de ser más tarde Presidente de la Royal Society, durante muchos años. El tránsito de Venus fué debidamente observado por Cook y por Green, independientemente, y después de descubrir y topografiar las islas de la Sociedad, al oeste, Cook se encaminó hacia el sur. No hallando signo alguno de un nuevo continente, se dirigió a Nueva Zelanda, que en opinión de algunos teorizantes constituía la punta de un continente. Esta teoría fué deshecha por una completa circunnavegación en torno a las dos islas.

Cook debía ahora volver a Inglaterra por el cabo de Buena Esperanza o por el cabo de Finisterre pero, haciendo uso de las facultades discrecionales que le habían sido otorgadas, decidió dirigirse hacia el oeste, hasta encontrar la costa oriental, todavía inexplorada, de Australia, siguiendo a lo largo de la misma hacia el norte. Si hubiera previsto los tremendos peligros de aquel viaje, unas veces dentro y otras fuera de la Gran Barrera de Arrecifes, y su providencial escapada de un naufragio al encallar el *Endeavour*, habría elegido probablemente otra ruta. Pero en el camino emprendido, después de detenerse en la bahía Botany, siguió su curso hacia el norte, tomó posesión de la costa oriental de Australia; confirmó el punto dudoso de la separación entre Australia y Nueva Guinea, y llegó a Batavia. Aquí la malaria y la disentería cobraron su portazgo, y el *Endeavour* volvió a Inglaterra con una tripulación muy reducida.

SEGUNDO VIAJE: 1772–5

Aunque, como ya hemos mostrado, Cook había administrado un severo golpe a los soñadores de un nuevo continente, la tesis de éstos no quedó enteramente disipada. Sostenían los aludidos que la tierra del sur del Atlántico, divisada por Bouvet de Lozier, al través de la niebla, en 1739, podía ser parte del inexplorado continente. Dicha tierra fué situada por Bouvet en lat. 54° 00′ S. long. 11° 20′ E. y llamada Cabo Circuncisión. Cook recibió el encargo de dirigirse por la ruta del cabo de Buena Esperanza hasta el Cabo Circuncisión,

y averiguar si éste era parte de un continente, y en tal caso, explorarlo y tomar posesión de él. Si la citada tierra resultara ser una isla, o no pudiera ser encontrada, Cook debería seguir lo más lejos posible hacia el sur, volviendo luego hacia el este, para circunnavegar el globo en la latitud más meridional que le fuese posible.

Recordando las incidencias de su primer viaje, Cook no se sintió seguro con un solo bajel y eligió dos barcos de Whitby: el *Resolution* y el *Adventure* (bajo el mando del Capitán Furneaux). Dos naturalistas, padre e hijo, apellidados Forster, y dos astrónomos, Wales y Bayly, formaron parte de la expedición.

Los barcos zarparon el 13 de julio de 1772 y, después de pasar el cabo de Buena Esperanza el 22 de noviembre, Cook comenzó a buscar con ahinco el llamado Cabo Circuncisión. Habiendo llegado a la conclusión de que, existiera o no, tal cabo no podía ser parte de un continente, Cook viró hacia el este y empezó la circunnavegación. El 17 de enero de 1773, hizo la primera travesía histórica del Círculo Antártico y continuó hacia el este, hasta cubrir más de un tercio de la circunferencia terrestre. Los peligros del hielo y la niebla fueron casi perpetuos, y no es de extrañar que los dos barcos se separaran, al principio temporalmente, y después de un modo definitivo. Después de haberse desviado Cook hacia el norte, hasta el estuario de Queen Charlotte, debido a los rigores de la estación y a la necesidad de avituallarse, volvió a reanudar su tarea y, como lo prueba su carta de viaje, logró hacer lo que se le había indicado, navegando alrededor del mundo en la latitud más meridional posible. Es cierto que no descubrió el Cabo Circuncisión; pero ello fué debido a que Bouvet lo situó equivocadamente en su carta. Conocido ahora con el nombre de isla de Bouvet, descansa en lat. 54° 26′ S., long. 3° 24′ E. Tampoco descubrió el Continente Meridional, pero es porque este continente, al que se atribuían 50 millones de habitantes y grandes riquezas, no existe; aunque si Cook hubiera podido navegar unos 160 kilómetros más al sur, habría encontrado el desierto despoblado de Antártica.

El fracaso de no encontrar el Continente Meridional quedó compensado, en opinión de Cook, con su completa victoria sobre el escorbuto, un hecho que, según sus palabras: « hará este viaje memorable, a juicio de todas las personas benévolas, cuando la disputa acerca del Continente Meridional haya cesado de atraer la atención y de dividir las opiniones de los filósofos ». En su memoria sobre el tema, que le valió la medalla Copley de la Royal Society, Cook explicó sus métodos. Consistieron, esencialmente, en el uso regular de antiescorbúticos, en la limpieza de los cuerpos y los vestidos de los marineros, en la ventilación de los barcos, en tomar agua fresca dondequiera que era posible y en tener a sus hombres constantemente ocupados.

Poco después de su regreso, Cook fué ascendido al rango de Capitán de Navío, otorgándosele una sinecura al designarle como uno de los capitanes del Hospital de Greenwich, con residencia oficial y un sueldo anual de 200 libras. Pero Cook no era un hombre que se contentase con un retiro digno y ocioso.

TERCER VIAJE: 1776–80

Habiendo disipado la vieja teoría del Gran Continente Meridional, el Almirantazgo se mostró ansioso también de esclarecer la hipótesis largamente mantenida por geógrafos y exploradores, según la cual, existía un pasaje marítimo norteño que enlazaba el Pacífico con el Atlántico. Si existiera tal ruta, sería mucho más corta que la del cabo de Finisterre, o la del estrecho de Magallanes. El Almirantazgo consideraba poco delicado invitar a Cook a que dirigiese la expedición; pero, apenas se enteró del proyecto, Cook se ofreció como voluntario. Se prepararon otros dos barcos de Whitby: el *Resolution*, que Cook había capitaneado en su viaje anterior, y el *Discovery*, bajo el mando del Capitán Clerke.

Las instrucciones recibidas por Cook eran, en resumen, navegar por la ruta del cabo de Buena Esperanza hasta Tahití y, después de dejar allí, o en las islas de la Sociedad, a un indígena llamado Omai, que Furneaux había traído consigo en el segundo viaje, dirigirse a la costa occidental de América, hacia los 45° N., siguiendo después hasta los 65°, donde empezaría a buscar con cuidado un pasaje que condujese a la bahía de Hudson o a la bahía de Baffin. Si no lo conseguía, Cook debería invernar en Kamchatka, dirigiéndose al año siguiente más al norte, en busca de un pasaje en dirección este hacia el Atlántico o, si no fuese posible, en dirección oeste, alrededor de Siberia y el norte de Rusia.

El *Resolution* zarpó el 12 de julio de 1776, y el *Discovery* el 1 de agosto. Al llegar a Tahití, Cook pensó que Omai sería más feliz en una de las islas de la Sociedad y lo depositó en Huahine. Siguió después hacia el norte, y el 18 de enero de 1778 divisó la primera de un grupo de islas que llamó islas Sandwich. En marzo ancló en el estuario de

Nootka, sin darse cuenta de la insularidad de Vancouver. Buscando con todo ahinco a lo largo de la costa hacia el norte cualquier entrada de agua que pudiera dar comienzo a un canal, penetró en la única que encontró: la ensenada de Cook, sin ningún resultado. Los barcos se dirigieron entonces al estrecho de Bering, donde anclaron en agosto.

Debido a lo avanzado de la estación, hubo que aplazar la busca del pasaje, decidiendo Cook dirigirse a las islas Sandwich. El 30 de noviembre, Cook descubrió una nueva isla, Hawaii, que era la más grande del grupo. Después de topografiarla, ancló en la bahía de Kealakekua. Aquí, creyendo los indígenas que Cook era una reencarnación de uno de sus dioses, le rindieron adoración y le ofrecieron toda clase de provisiones. En febrero de 1779, Cook abandonó la isla para reanudar su tarea. Pocos días después, el *Resolution* rindió el palo mayor, y Cook decidió volver a la bahía de Kealakekua. Los indígenas, que habían dado anteriormente todo lo que tenían, se mostraron esta vez menos acogedores, y en la noche del 13 de febrero fué robado el cúter del *Discovery*. Cook apeló a una estratagema que había adoptado con frecuencia en casos de robo: indujo al rey a pasar a bordo, permaneciendo allí como rehén hasta que el cúter fuese restituído. El rey no opuso ninguna objeción, pero su pueblo se esforzó por disuadirle. Mientras el rey dudaba, llegaron noticias de que un jefe había sido muerto cuando trataba de escapar de la bahía en una canoa, lo que originó un gran tumulto, lanzándose los indígenas contra la escolta de los marineros. Los indígenas no se atrevían a atacar a Cook mientras éste los miraba de frente, pero en un momento en que se volvió para dar órdenes a los botes de que cesaran el fuego, fué apuñalado mortalmente por la espalda.

Este último viaje no logró su propósito — que era desde luego imposible — pero, en compensación, el norte del Pacífico y las islas Sandwich pasaron a ocupar su puesto en el mapa.

Las aportaciones de Cook a la suma de los conocimientos humanos fueron tan notables, y tan amplio el campo de sus investigaciones, que no es posible describirlos aquí de un modo adecuado. En la esfera geográfica, descorrió la cortina que encubría el Pacífico, disipó la leyenda del Gran Continente Meridional y nos dió, en su lugar, la costa oriental de Australia, el mapa de Nueva Zelanda, en las líneas esenciales que hoy conocemos, la primera visión del Círculo Antártico y las islas Sandwich.

A pesar de su escasa preparación escolar, adquirió en sus estudios particulares, en las horas libres, considerables conocimientos de matemáticas, astronomía y otras ramas de la ciencia. Poseía además una habilidad ingénita para el dibujo y una percepción realmente científica de las cosas. Trabajó siempre al servicio de la geografía, la navegación y otras ciencias. Aunque le acompañaron algunos astrónomos en sus expediciones, Cook llevó personalmente la dirección de las observaciones de tipo astronómico hechas en el curso de sus viajes. Sus primeras observaciones sobre el eclipse del sol de 1766 fueron utilizadas para el propósito práctico de fijar la longitud del lugar de observación.

Las latitudes y longitudes de los lugares que visitó fueron cuidadosamente determinadas por observaciones astronómicas. En sus viajes segundo y tercero, llevó consigo la reproducción de Larcum Kendall del cronómetro de Harrison No. 4, y en diversos puntos de su excursión escribió frases muy elogiosas acerca de « nuestro reloj, nunca fallido ». Sus posiciones eran mucho más exactas que las alcanzadas por otros navegantes anteriores. Descubrió muchos errores respecto a la posición atribuída a los lugares que visitó, y gracias a sus indicaciones, se hicieron grandes mejoras en los mapas de las regiones que él visitara.

Cook fué, según han testificado diversos hidrógrafos de la Real Flota, el iniciador de la cartografía marítima científica. Delineó exactamente las costas, hizo muchos sondeos y determinó con precisión las corrientes de los canales. Sus cartas fueron consideradas en su tiempo como insuperables por su exactitud y su excelencia. Gracias a él, se hicieron muchas determinaciones de la variación de la brújula, y se estudió y registró la naturaleza de las mareas en diversas regiones. En sus viajes al lejano sur fué observada la aurora austral. Uno de sus más grandes éxitos fué la extinción del escorbuto, que vino a probar que dicha plaga, tan terriblemente mortal, no era compañera inseparable de los largos viajes marítimos. Fué elegido « Fellow » de la Royal Society en 1776.

El secreto del éxito de Cook reside en su firme fijeza de propósito y en su ilimitada resistencia para los sufrimientos. Como rezan las palabras del lema de su escudo de armas: *Nil intentatum reliquit*. No son éstos atributos espectaculares, pero sí fueron precisamente los más adecuados a sus tareas, y corresponden muy bien a los nombres de sus barcos: *Endeavour*, *Resolution*, *Adventure* y *Discovery*.

La forma de las hojas y la edad fisiológica

ERIC ASHBY

El Profesor Ashby señala aquí los cuatro problemas que presenta el cambio de forma de una hoja a otra en un mismo tallo, los cuales son: la dependencia entre el contorno y la división de las células y su desarrollo; el fondo físico y químico de tales diferencias; los mecanismos por los cuales el medio afecta a la forma de las hojas; y si la forma de éstas se relaciona con la madurez. En este artículo se discuten e ilustran los dos últimos problemas. Las técnicas modernas hacen esperar que lleguen a revelarse las causas y significado de la forma de las hojas.

Desde que Theofrastus describió el cambio de forma de las hojas de hiedra[1] han continuado apareciendo reseñas sobre la forma de las hojas. Ruskin se maravilló ante su variedad, « nunca iguales desde el pedúnculo a la flor ». Los botánicos de fines del siglo pasado creían que la ontogenía de la forma individual de las hojas recapitulaba la filogenía de la forma de la hoja en los grupos taxonómicos a que cada individuo pertenecía. A comienzos de este siglo tales generalizaciones se habían evaporado y los botánicos modernos han heredado una cantidad de observaciones acerca de la forma de las hojas, no coordinadas aún por ninguna hipótesis satisfactoria.

Recientemente, se ha renovado el interés sobre los problemas de la morfología de las plantas. Ahora se estudia la determinación de su forma y disposición en las plantas según las técnicas genética y fisiológica. Uno de los aspectos de este renacimiento, o sea el estudio de la morfogénesis de los meristemos de los helechos ha sido ya tratado en esta misma revista.[2] El presente artículo intenta describir otro aspecto, o sea el método moderno de análisis de la forma de las hojas en las plantas fanerógamas.

FIGURA 1 – *Hojas de seis plantas diferentes de algodón asiático* Gossypium arboreum. *Cada forma está controlada por un gene específico.* (*Según D. Hammond,* American Journal of Botany, *por autorización de los editores.*)

Es bien sabido que la forma de las hojas cambia no solamente en variedades diferentes sino también en una misma planta. Las desigualdades en la forma de las hojas en variedades distintas se deben a diferencias genéticas. Por ejemplo, en el algodón asiático, *Gossypium arboreum*, hay al menos seis formas alternativas de hojas (figura 1), cada una controlada por un gene específico. La afirmación de que la forma de las hojas está determinada por los genes no es una gran contribución a su análisis; el mecanismo de la acción de los genes no está bien comprendido todavía y el problema de cómo actúan sobre la forma de las hojas no puede resolverse sin solucionar primeramente el problema general de la acción de los mismos. En las primeras etapas del análisis de la forma de las hojas es deseable, por lo tanto, excluir las variaciones genéticas y estudiar exclusivamente las variaciones de la forma de las hojas en una misma planta.

El estudio de los vástagos de las plantas con flores revela que hojas sucesivas en un mismo tallo no son iguales. Aunque todas las hojas empiezan por ser un conglomerado de células en división (figura 6), en cambio cada hoja adulta difiere en forma de la hoja anterior. Tales diferencias no son arbitrarias sino que siguen una tendencia determinada desde un nodo a otro. Tal tendencia puede ser un aumento de la segmentación (como en el *Delphinium*, figura 8*a*) o bien un cambio en las longitudes relativas del limbo y del pecíolo, junto con un cambio del ángulo entre la base de la hoja y el pecíolo (como en la remolacha azucarera, figura 8*c*). Estas tendencias pueden

[1] *Estudio de las Plantas*, i, x.

[2] ENDEAVOUR, v, 17, 1946

FIGURA 2 – *Campanilla común.*
(a) *Planta normal con hojas juveniles y adultas.*
(b) *Planta desarrollada en la sombra.*
(c) *Planta procedente de esqueje.*
(*Según un dibujo de E. H. Roberts.*)

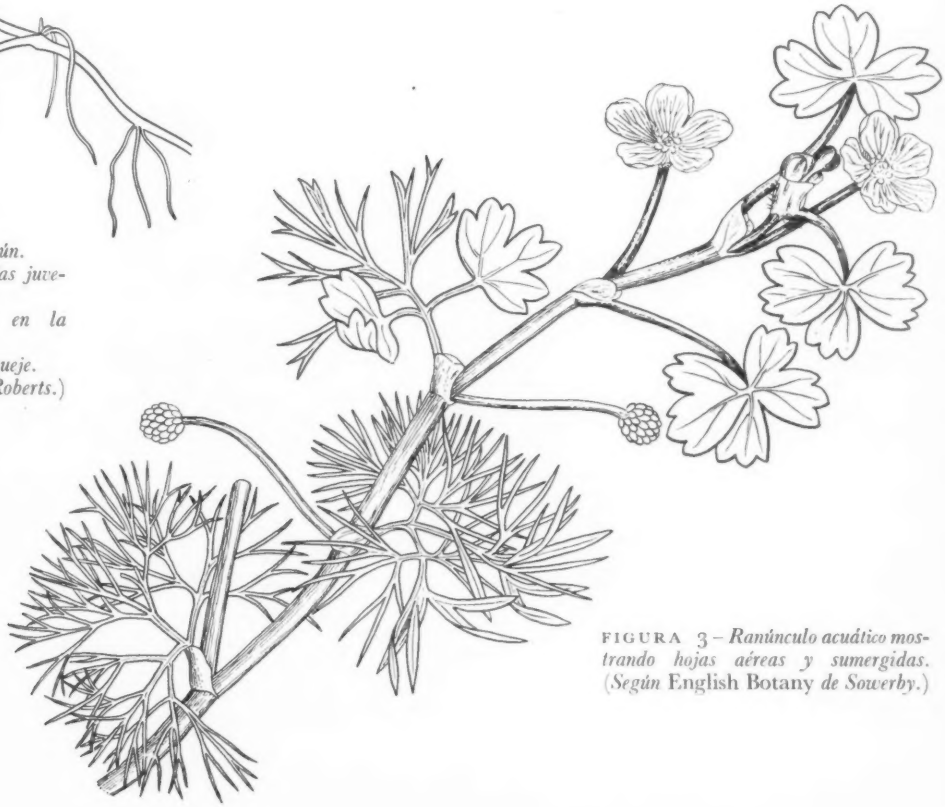
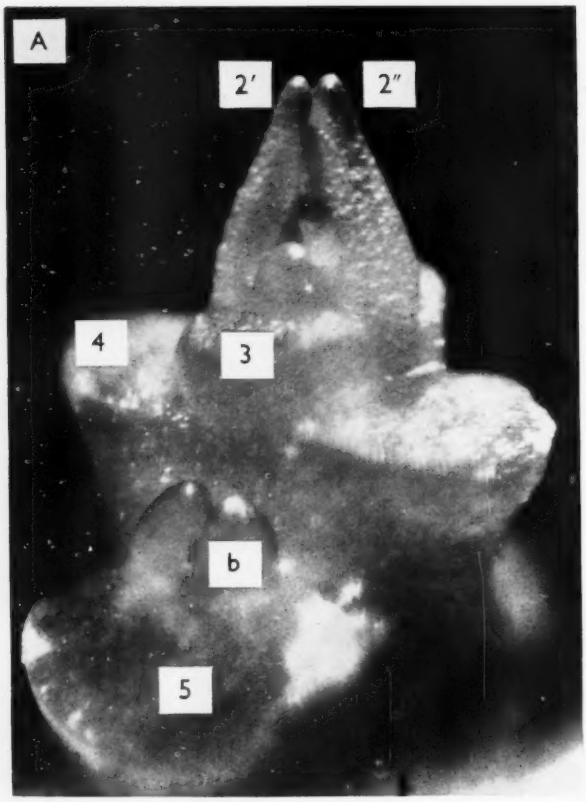


FIGURA 3 – *Ranúnculo acuático mostrando hojas aéreas y sumergidas.* (*Según* English Botany *de Sowerby.*)

FIGURA 4 – Eucalyptus Macarthuri, *mostrando hojas jóvenes (izquierda) y adultas (derecha). (Según Baker y Smith:* A Research on the Eucalypts and their Essential Oils.)

FIGURA 5 – Sagittaria sagittifolia *con hojas sumergidas, flotantes y aéreas. (Según un dibujo de E. H. Roberts.)*



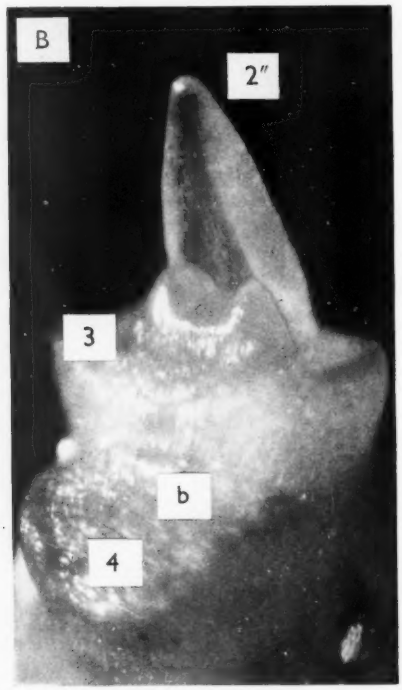


FIGURA 6 – *Fases iniciales del desarrollo de la hoja. Microfotografías del ápice de la alheña.* (A) *La tercera, cuarta y quinta hojas han sido retiradas. El segundo par de hojas* (2′, 2″) *es visible, y entre ambas una hoja del primer par. En* b *hay las dos primeras hojas de un cogollo lateral.* (B) *Una de las segundas hojas* (2″) *y el primer par de hojas.* (*Fotografía del Dr. B. C. Sharman.*)

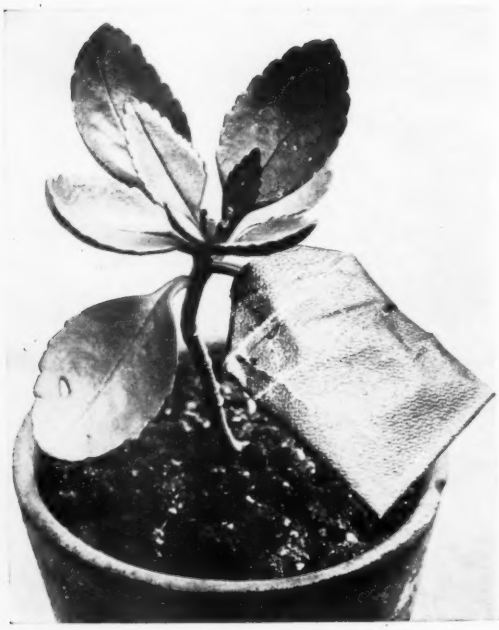


FIGURA 7 – Kalanchoë Blossfeldiana, *con una hoja sometida a días de* 9 *horas. La hoja así tratada produce una substancia que afecta la forma de las demás hojas.* (*Fotografía de Ernest Ashby.*)

FIGURA 8 – *Hojas sucesivas de* (a) Delphinium ajacis, (b) *Dondiego de día*, (c) *Remolacha azucarera.* (*Por autorización de Cambridge University Press.*)

expresarse cuantitativamente fijando los puntos de una curva que relacione la forma correspondiente de la hoja y el número del nodo respectivo.

Un estudio del cambio de forma de una hoja a otra en un mismo tallo presenta cuatro problemas principales: ¿ Cómo depende la forma de las diferencias locales en la división de las células y su desarrollo ? ¿ Cuál es el fondo químico y físico de tales diferencias locales en la división y desarrollo de las células ? ¿ Cuáles son los procesos por los que el medio afecta la forma de la hoja ? ¿ Existe una relación entre el desarrollo de la hoja y la madurez y, si así es, cómo puede aplicarse para la medición de la edad fisiológica de las fanerógamas ?

No parece probable que haya una solución inmediata para ninguno de estos problemas, pero los resultados iniciales estimulan y justifican la persistencia en dichos trabajos. En este artículo nos referiremos a dos de los problemas mencionados: relación entre la forma de la hoja y el medio, y de la misma con la edad fisiológica.

La campanilla, *Campanula rotundifolia*, tiene hojas redondas cuando joven y hojas lineales cuando está más desarrollada (figura 2*a*). Hace cuarenta años Goebel, en Munich, cultivó campanillas bajo una luz débil, y observó que continuaban produciendo las hojas juveniles redondas incluso en la época de la floración (figura 2*b*). Esto le hizo suponer que la forma lineal es una respuesta a buenas condiciones de nutrición y que la forma redonda lo es a unas condiciones pobres. Con buena luz, Goebel pudo obtener siempre hojas lineales sucediendo a las redondas, pero no pudo encontrar tratamiento alguno que eliminara las hojas redondas de la planta joven. Por lo tanto llegó a la conclusión que las formas familiares juveniles de las hojas son un reflejo de las bajas concentraciones de las substancias nutritivas en las plantas jóvenes. Goebel halló que otros tratamientos que agotan las reservas nutritivas pueden inducir la formación de hojas redondas, incluso en plantas viejas; tallos cortados de vástagos adultos con hojas largas, revierten frecuentemente a hojas redondas al comenzar su desarrollo (figura 2*c*). Estas reacciones no son especiales de las campanillas. Hojas jóvenes en otras plantas (por ejemplo el eucalipto, figura 4) pueden provocarse por medio de una poda a fondo o por un cultivo bajo una sombra completa. Alrededor de estos fenómenos se desarrolló la hipótesis de que la forma de las hojas responde a su nutrición, y en particular al saldo de hidratos de carbono y sales minerales. Se supuso que si se agotan los hidratos de carbono, la forma joven original de la hoja se inicia en el meristemo. Esta hipótesis estaba de acuerdo con el comportamiento de algunas plantas anfibias. Ciertos ranúnculos acuáticos, por ejemplo, producen una determinada forma de hoja en el agua y otra distinta en el aire (figura 3). Existen pruebas de que tal reacción en la forma de la hoja no se debe al aire o al agua como medio *per se* sino al hecho de que la hoja asimila con un rendimiento menor dentro del agua que no en el seno del aire. Bajo

una luz de gran intensidad y a baja temperatura es posible producir bajo el agua hojas como en el aire, y ciertos investigadores dicen haber conseguido producir en el aire hojas como las de agua, con tal que el aire sea húmedo y libre de anhídrido carbónico.

Resultados parecidos se han conseguido con la punta de flecha, *Sagittaria sagittifolia*. En la primavera sus primeras hojas son en forma de cinta; a éstas siguen hojas flotantes ovaladas, y más entrada la estación aparecen las hojas aéreas con forma de flecha (figura 5). Una planta cultivada en la sombra y alta temperatura continúa produciendo indefinidamente hojas en forma de cinta, incluso si la planta está escasamente cubierta de agua. Una planta cultivada bajo condiciones normales produce sus hojas flotantes y las aéreas en el punto de desarrollo, que puede estar de 30 a 60 cm. bajo el agua. Hojas cortadas del punto de desarrollo en verano, incluso cuando son muy pequeñas, ya poseen la forma de las hojas aéreas adultas. Evidentemente la forma de la hoja no depende del nivel del agua, pero puede considerársela como respondiendo a los cambios de nivel de nutrición durante el período de desarrollo.

Sin embargo, este comportamiento común de las plantas acuáticas no puede extrapolarse para explicar las variaciones de hoja a hoja en muchas plantas terrestres. Los cambios de forma, como los indicados en la figura 8, tienen lugar independientemente del nivel de nutrición o de la intensidad de la luz. No obstante, tenemos pruebas recientes de que no es el nivel general de nutrición sino la presencia de substancias específicas determinantes de la forma de desarrollo, lo que controla las tendencias en la forma de las hojas de ciertas plantas. En Göttingen, durante los últimos años, Harder y sus colegas han estudiado la florescencia y morfología de las suculentas *Kalanchoë Blossfeldiana* y *Sedum kamschatkicum*. En estas plantas hallaron que tanto la florescencia como el cambio gradual de forma y suculencia de una hoja a otra durante el año obedecían a la duración relativa del día y de la noche. Incluso, cuando una hoja está ya parcialmente desarrollada una variación en la duración del día produce un cambio en su forma. Harder sometió hojas simples de la *Kalanchoë* a unos días artificiales de nueve horas, cubriéndolas cada día desde las 5.30 de la tarde hasta las 8.30 de la mañana siguiente con sacos negros (figura 7). Con dicho tratamiento la hoja inmediatamente superior a las así cubiertas tomaba la forma correspondiente al « día corto ». Harder interpreta este hecho como prueba de que el día corto produce en una hoja una cierta substancia formativa, que la denomina « metaplasina ». Tal substancia es capaz de difundirse en la planta y afectar la forma de las hojas inmaturas superiores, aunque se desarrollen en días largos.

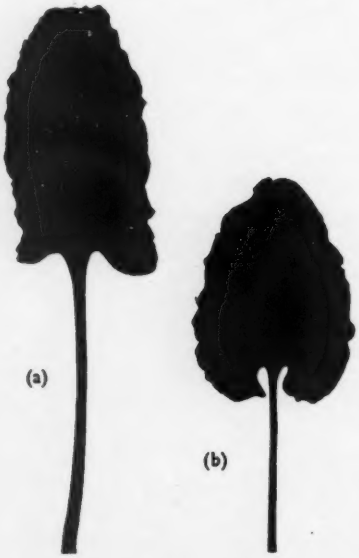


FIGURA 9 – *Dieciseisava hoja de remolacha azucarera*: (a) *regada abundantemente*, (b) *sin regar. Ambas hojas son de parecida edad-tiempo.* (*Según Minina, en la* Teoría del Envejecimiento y Rejuvenecimiento Cíclico, *Moscú.*)

El descubrimiento de que la forma de las hojas en el *Kalanchoë* depende de la duración relativa del día y de la noche está de acuerdo con otras observaciones. En el algodón (*Gossypium herbaceum*) por ejemplo, se ha notado que la rapidez de cambio de la forma de las hojas está influída por la duración del día. Las primeras hojas, en algunas variedades, son enteras, y la segmentación aumenta de una hoja a otra, hasta llegar a un tipo « climax » el cual puede ser profundamente segmentado. La época de la florescencia corresponde en general con la aparición del tipo « climax » de hoja. En las variedades con hojas segmentadas existe una clara relación entre el desarrollo de la segmentación en un nodo joven y la florescencia temprana: las condiciones de cultivo que aceleran la primera favorecen igualmente la segunda. El número de nodos que poseen hojas juveniles está relacionado con la duración del período de desarrollo previo a la florescencia.

Este evidente paralelismo, que ha sido observado en el algodón entre el desarrollo del cambio

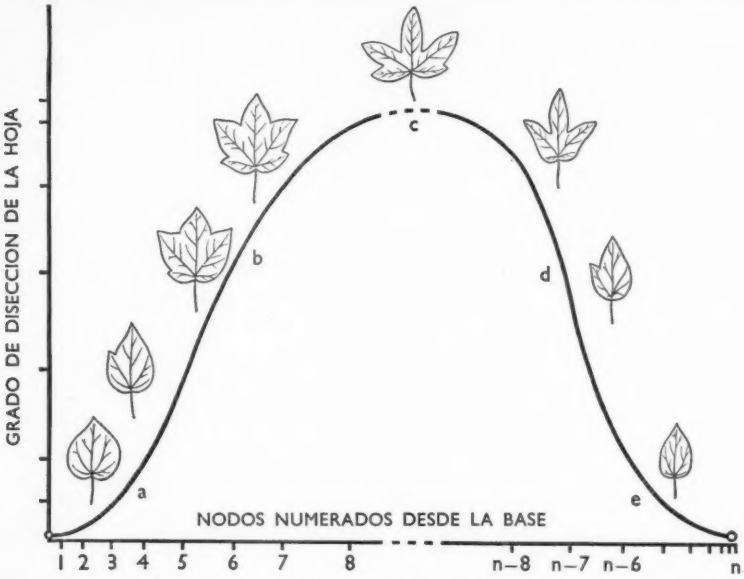


FIGURA 10 – *Diagrama ilustrativo de la forma de la hoja en el algodón como medida de la edad fisiológica.* (*Según un dibujo de E. H. Roberts.*)

de forma de la hoja de un nodo a otro y la rapidez para alcanzar la madurez sexual, condujo al botánico ruso N. P. Krenke a sugerir que el cambio de forma en hojas sucesivas puede servir de medida de la edad fisiológica. La edad fisiológica es un concepto familiar, y al mismo tiempo elusivo, en biología. El adagio de que un hombre tiene la edad que siente, es sensata fisiología, pero no es posible estimar cuantitativamente tal edad fisiológica; su desarrollo debe medirse en relación con su edad-tiempo. La edad-tiempo de una planta no es medida muy útil, debido a que una planta crece según meristemos localizados y la rama de un árbol, por ejemplo, puede tener diez años en un extremo y sólo diez minutos en el otro. Por lo tanto, cualquier empeño en medir la edad fisiológica de los meristemos de las plantas, aunque sólo sea tentativamente, merece seria atención. Hacia ello se orientan los trabajos de Krenke.

Valiéndose de la planta de algodón, Krenke determinó el grado de segmentación de la primera, segunda, tercera, etc., hojas de un tallo, en relación con el número del nodo. Así obtuvo curvas del tipo general *abcde* (figura 10). Afirma que la forma de esta curva representa la velocidad de envejecimiento de la planta: las ordenadas representan la edad fisiológica y las abcisas son unidades de una escala de desarrollo a diferencia de una escala de tiempo. Según esta hipótesis las condiciones externas que aceleran la florescencia incrementan la inclinación de la curva *ab* y la cúspide *c* se alcanza para un nodo relativamente temprano; las condiciones externas que retardan la florescencia reducen la pendiente de la curva *ab* y la cima *c* corresponde a un nodo relativamente retardado. Las plantas que crecen bajo diferentes condiciones pueden, por lo tanto, poseer hojas en nodos correspondientes que tienen igual edad-tiempo pero de edad fisiológica distinta. Un ejemplo de ello lo tenemos en las hojas de la remolacha azucarera de la figura 9 (según un artículo de otro investigador ruso, Minina). Ambas hojas estaban en el nodo dieciseis y eran de edad-tiempo parecida. La hoja *a* pertenece a una planta bien regada que no madura pronto; la hoja *b* pertenece a una planta de sequío que madura temprano. Según el criterio aplicado a las hojas de la remolacha azucarera (véase figura 8*c*) la hoja *b* es fisiológicamente más vieja que la hoja *a*. Existen razones para creer que, en cualquier momento, el porcentaje de azúcar en la raíz puede deducirse aproximadamente de la forma de la última hoja que se abre.

Una hipótesis de tan vasto alcance como ésta no puede aceptarse (por interesante que sea) hasta que no sepamos más acerca de su base teórica. Actualmente no existen razones teóricas suficientes para la hipótesis de Krenke. No obstante, los resultados indican que entre los problemas de morfogénesis, el análisis de la forma de las hojas es un problema de especial significación. Los botánicos del siglo pasado nos legaron gran riqueza de observaciones sobre la forma de las hojas en las plantas jóvenes, anfibias, y otras varias. Con las técnicas ahora disponibles será posible extender considerablemente tales estudios y extraer de ellos las causas y significado de la forma de las hojas.

Algunos aspectos de la química del terpeno

L. N. OWEN y SIR JOHN SIMONSEN

Para los que se dedican a la química orgánica, los terpenos poseen una peculiar atracción y, a pesar de los extensos y profundos estudios a ellos dedicados, constituyen un vasto campo, mucho del cual es aún desconocido. Este artículo trata de las recientes investigaciones sobre los monoterpenos, con la aclaración de la verdadera naturaleza de la irona, substancia ketónica odorífera, y la síntesis total del pineno.

Los terpenos son los constituyentes de los aceites esenciales de las plantas, y durante muchos años se ha especulado sobre los posibles procesos bioquímicos de su formación. Con raras excepciones se ha demostrado que su estructura química se basa en el isopreno C_5H_8; así el limoneno, terpeno monocíclico típico, contiene dos unidades de isopreno, mientras que el sesquiterpeno cadineno está integrado por tres de dichos núcleos (figura

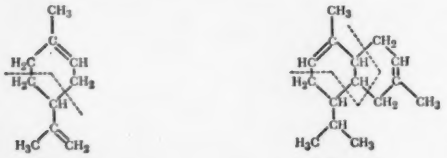


FIGURA 1 – *Estructura isoprénica de los terpenos.*

1). Recientemente se ha indicado [1] que el isopreno puede formarse en la naturaleza a partir del amino-ácido leucina, derivado por degradación de las proteínas, y por ende uno se inclina a considerar el isopreno como a un posible precursor de los terpenos, debido especialmente a que este hidrocarburo ha sido transformado en el laboratorio en una mezcla de productos que contienen geraniol, linalol, terpineol, alcoholes sesquiterpénicos y polímeros elevados [2]; hemos de admitir, sin embargo, que estas reacciones tienen lugar solamente bajo condiciones extremas. Una teoría completamente distinta sobre el origen de los terpenos [3] sugiere que se forman por la condensación de ácidos sacáricos y metasacarónicos derivados por la degradación de los hidrocarburos; no existen, por desgracia, pruebas concluyentes de esta teoría. No obstante se ha puesto en claro que la biogénesis de un compuesto principal, tal como el geraniol, bastaría para explicar la formación de

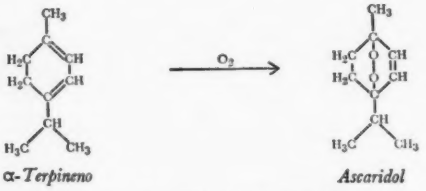


FIGURA 2 – *Síntesis del ascaridol.*

un gran número de otros terpenos, ya que conversiones recíprocas pueden tener lugar bajo condiciones relativamente moderadas. Un ejemplo notable lo hallamos en la reciente síntesis de laboratorio del ascaridol (figura 2), la cual se ha conseguido mediante [4] la adición al α-terpineno de oxígeno al 1:4, en presencia de clorofila y bajo la acción de luz ultravioleta, proceso que puede servir de explicación a la presencia de esta notable substancia en la naturaleza. En vista de que cada día podemos disponer de un mayor número de isótopos, especialmente del carbono radioactivo, caben esperar mayores progresos en esta sección de la química del terpeno, derivados del estudio del metabolismo vegetal.

Desde la última década del siglo pasado, cuando se llevaron a cabo diferentes investigaciones fundamentales sobre las estructuras de los monoterpenos,

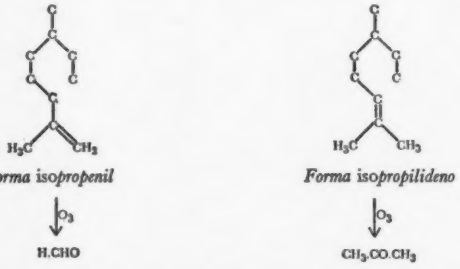


FIGURA 3 – *Estructuras del* isopropenil *y del* isopropilideno.

se estableció la controversia del « *iso*propenil—*iso*-propilideno » sobre la posición de un particular enlace etilénico en la molécula [5]. Cabe anticipar que una diferenciación entre ambas estructuras en disputa, diagramáticamente indicada en la figura 3, podría establecerse por medio de la oxidación, particularmente con ozono, con lo que el *iso*propenil habría de dar formaldehido y el *iso*propilideno habría de dar acetona. Esta investigación química sobre los compuestos naturales citronelal, geraniol, etc., ha demostrado que dichos terpenos son en realidad mezclas de dos modificaciones isómeras, las cuales están en proporciones diferentes en distintas muestras, y con la forma del *iso*propilideno predominando en general. Se han conseguido parecidos resultados con derivados cristalinos aparentemente homogéneos.

Por otra parte, las pruebas físicas son contradictorias. En algunas ocasiones se ha sostenido que el espectro de absorción ultravioleta prueba la existencia de la estructura *iso*propenil solamente; en otros casos se han obtenido resultados que sugieren que el terpeno en cuestión consiste sólo en la forma *iso*propilideno. Las mediciones del espectro de Raman se han empleado también para probar la homogeneidad, por ejemplo, del geraniol, aunque para esta substancia especial la conclusión de que era de la forma del *iso*propilideno estaba en contradicción con la prueba del espectro de absorción ultravioleta; además se conocen casos en que las deducciones del espectro de Raman han sido contradichas completamente por investigaciones químicas posteriores. Las interpretaciones de la degradación oxidante han sido criticadas basándose en que el ataque del ozono quizá no se ciña al enlace etilénico, pero aunque sea cierto que pueden ocurrir reacciones secundarias en reducida escala, es muy improbable que tengan lugar en un grado suficiente para poder explicar las proporciones de acetona y formaldehido producidas. La experiencia física más reciente—una investigación del espectro de absorción infrarrojo de varias muestras de citral, geraniol y citronelol [6]—está de acuerdo con las conclusiones químicas e indica la existencia en los aceites naturales de las modificaciones del *iso*propilideno y del *iso*propenil.

Aunque la mayoría de los terpenos obedecen a la « regla del isopreno », hay un número de excepciones interesantes (figura 4). Se conocen varias en las que las unidades de isopreno, en vez de estar dispuestas en la forma corriente « en fila india », están unidas irregularmente; son ejemplos de esto el lavandulol [7] y la ketona artemisia [8]. Las ketonas C_{16}, angustiona y dehidroangustiona,

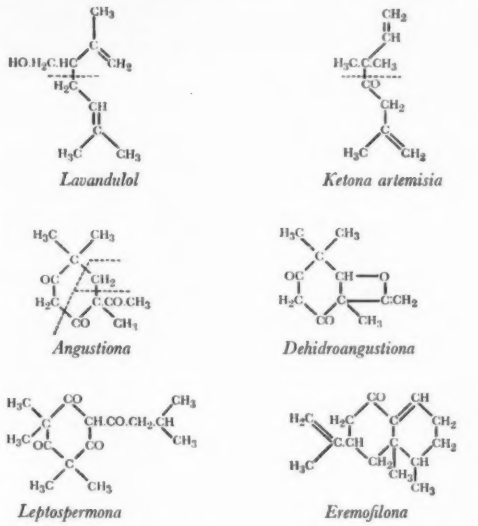


FIGURA 4 – *Regla del isopreno: variaciones y excepciones.*

están integradas por dos unidades isopreno con un adicional átomo de carbono [9]. La estructura atribuída a la leptospermona [10] representa un apartamiento completo de la regla del isopreno y recientemente se han hallado excepciones parecidas en el campo del sesquiterpeno, como se demuestra por las constituciones adoptadas para la eremofilona y sus derivados [11]. El descubrimiento de tales anomalías es importante, puesto

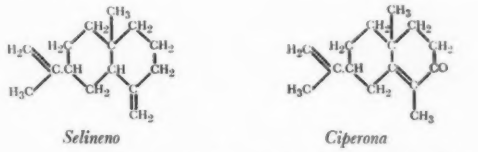


FIGURA 5 – *El grupo metilo angular en los sesquiterpenos.*

que las estructuras atribuídas a varios sesquiterpenos han sido basadas parcialmente en las hipótesis de la validez de la regla del isopreno, especialmente en los casos en que el compuesto contiene un grupo metilo « angular » tal como por ejemplo en el selineno. Es deseable, naturalmente, que la posición exacta de tales grupos angulares de metilo sea determinada experimentalmente; ello se ha logrado en el caso de la ciperona (figura 5) por síntesis directa [12], lo que confirma que la estructura de esta ketona está de acuerdo con la regla del isopreno.

Uno de los desarrollos recientes más interesantes de la química del terpeno está relacionado con la

substancia ketónica « irona », que es el principio odorífero de la raíz del lirio de Florencia, el estudio químico de la cual ha ocupado más de cincuenta años. Al principio se supuso que la irona tenía la composición $C_{13}H_{20}O$, y aunque en

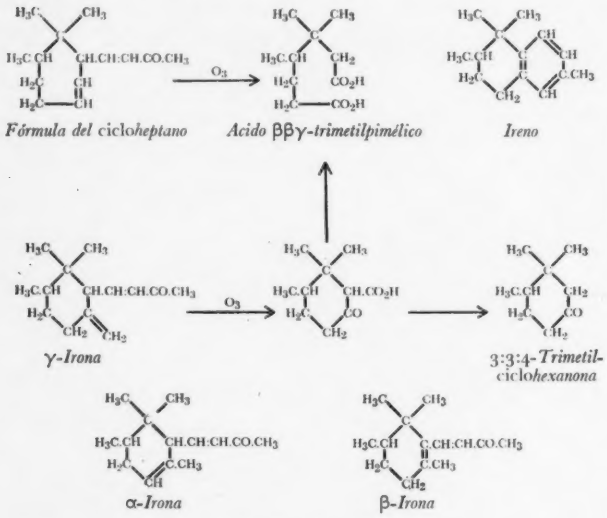


FIGURA 6 – *Las ironas.*

1933 se demostró que ello era incorrecto [13], tal error fué quizás afortunado puesto que dió lugar a la preparación de los estudios de las iononas, la química de las cuales alcanzó tan elevada importancia en relación con la vitamina A y los carotenoides. Ahora se sabe que la irona responde a la composición $C_{14}H_{22}O$, y en 1942 [14] se estableció su fórmula como un cicloheptano sustituído (figura 6), ya que por ozonización seguida de una oxidación con ácido crómico produce ácido ββγ-trimetilpimélico. Se observó, no obstante, que otras ketonas pueden estar presentes en la irona natural, puesto que los derivados preparados por distintos investigadores presentan con frecuencia notables diferencias; además, basándose en la estructura anular con siete grupos, era difícil de explicar la conversión de la irona en el derivado de tetrahidronaftaleno, ireno, la estructura del cual había sido establecida definitivamente por síntesis. Sin embargo en una reciente divulgación [15], que describe las últimas investigaciones sobre la ozonolisis de la irona se ha establecido que como productos de su degradación se obtienen formaldehído y 3:3:4-trimetilciclohexanona, lo que indica la presencia de una ketona con un grupo exocíclico metileno denominado γ-irona (figura 6). Es probable que la α-irona se halle también presente, pero no se ha puesto todavía en claro si existe como tal en estado natural o si se forma por isomerización de la γ-irona durante el proceso de purificación y separación. La conversión de la γ- en α-irona se logra fácilmente con un tratamiento con ácidos débiles, en tanto que con ácidos más concentrados o con álcalis, se obtiene β-irona.

Los isómeros α- y γ- poseen las características y olor fresco de la irona natural, pero la forma α- es más penetrante; el olor de la β-irona, por otra parte, es similar al de las iononas. La α-irona se ha sintetizado independientemente por dos grupos de investigadores [16], y una primera síntesis [17] dió un producto que consistía principalmente en el isómero β. La formación del ireno partiendo de la irona α-, β- o γ- es fácilmente comprensible. La prueba de la existencia de una irona con una estructura anular con siete grupos descansa solamente sobre la preparación del ácido trimetilpimélico a partir de los productos de oxidación. Teóricamente se comprende que tal ácido puede derivarse, por rotura del anillo, del ácido trimetilciclohexanonacarboxílico, producto primario de la ozonización de la γ-irona. Si tal transformación pudiera probarse que ocurre bajo las condiciones adoptadas, la consecuencia sería que no habría ya razón alguna para postular la existencia de la forma ciclohepteno. Es significativo que la tetrahidroirona, obtenida por hidrogenación de la irona natural, no parece ser [15] un derivado del ciclohepteno; probablemente es 6-metiltetrahidroionona pero una comparación directa con la auténtica substancia sintética queda complicada debido al estereoisomerismo.

El problema de la síntesis total del pineno ha atraído gran atención durante muchos años y tal problema ha sido atacado por dos caminos diferentes: la regeneración del pineno partiendo de los productos de su degradación inmediata, y por la síntesis de estos mismos productos. Aunque por ambos caminos se había conseguido cierto progreso, sólo recientemente se ha conseguido el fin propuesto. En líneas generales, estas investigaciones han seguido los dos caminos principales indicados en la figura 7. El punto de partida común es el ácido norpínico, cuya síntesis completa fué lograda en 1929 [18]; ocho años más tarde [19] se consiguió su conversión satisfactoria en su homólogo más elevado, el ácido pínico, del cual en 1943 se obtuvo la síntesis del ácido

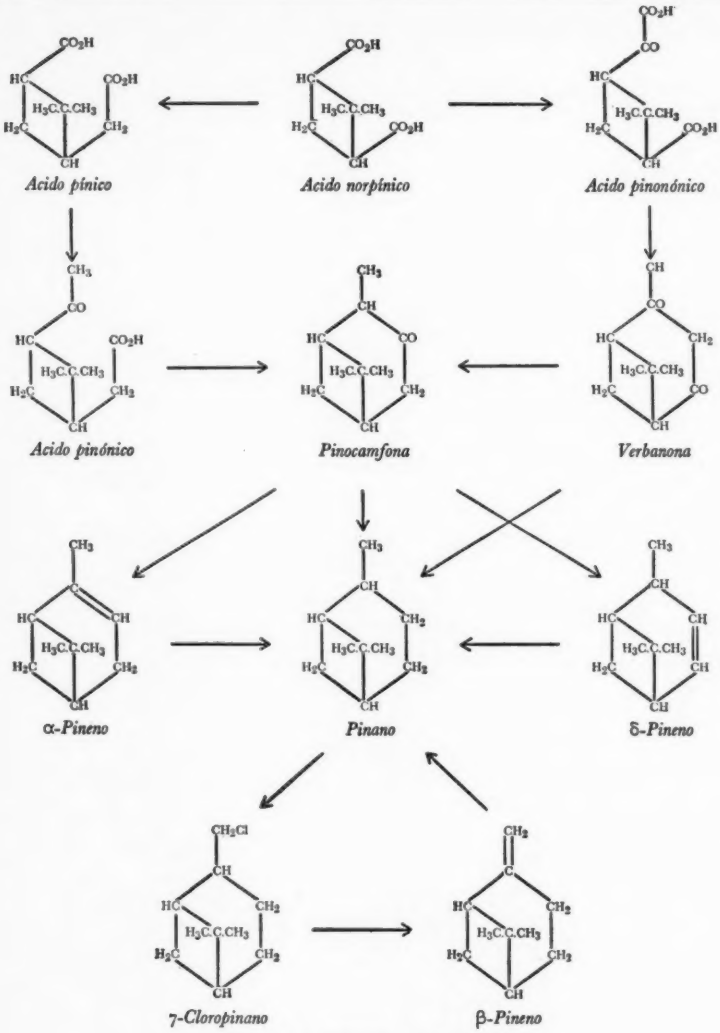


FIGURA 7 – *Síntesis de los pinenos.*

pinónico [20]. El último paso completó la síntesis del pineno por este camino especial, ya que la conversión del ácido pinónico en pinocamfona y de éste en pineno había sido lograda [21] veinte años antes.

Debemos mencionar aquí que las dificultades inherentes a dichas síntesis fueron agravadas por la existencia de modificaciones estereoisoméricas de algunos de los compuestos involucrados, con lo que la separación de productos cristalinos resultaba incierta. Es de lamentar, por ejemplo, que no pudiera lograrse la cristalización del ácido pínico sintético, aunque fué identificado por la formación de una anilida cristalina. Desde este punto de vista, el segundo camino arriba indicado ha proporcionado resultados más satisfactorios. El primer paso, la síntesis del ácido pinónico a partir del ácido norpínico, fué anunciada en 1936 [22], y el año siguiente [23] se logró la conversión del keto-ácido en verbanona. La transformación de esta ketona en su isómero estructural pinocamfona fué conseguida en 1941 [24] según la cadena de reacciones indicada en la figura 8, con lo que se completó la última etapa de esta serie de síntesis. El hidrocarburo saturado, pinano, puede obtenerse por hidrogenación de cualquiera de los pinenos y también por la reducción de Wolff-Kishner de la verbanona o pinocamfona. Por clorinación, uno de los productos es 7-cloropinano (figura 7), el cual tratado con fenóxido de potasio da β-pineno (nopineno); lo que constituye por lo tanto una síntesis completa de este último hidrocarburo.

Una importante síntesis del borneol y *epi*borneol fué dada a conocer en 1939 [25]. La condensación del 1:5:5-trimetilciclopenta-1:3-dieno con acetato de vinilo se desarrollaba según las dos direcciones posibles; la hidrogenación seguida de saponificación de los productos, daba *dl*-borneol y *dl-epi*borneol (figura 9).

En el curso de muchas de las reacciones en el campo del terpeno, especialmente con los compuestos bicíclicos, hay la tendencia a que ocurran agrupamientos moleculares nuevos. En los primeros tiempos, por no haberse atribuído la debida importancia a este hecho hubo gran confusión y controversia entre los distintos grupos de investigadores. Por fin se comprendió que las transformaciones del tipo pinacólico ocurrían bajo condiciones apropiadas, y cuando éstas ocasionaban un cambio de estructura del anillo, fueron clasificadas como ejemplos del llamado « cambio de Wagner-Meerwein ».

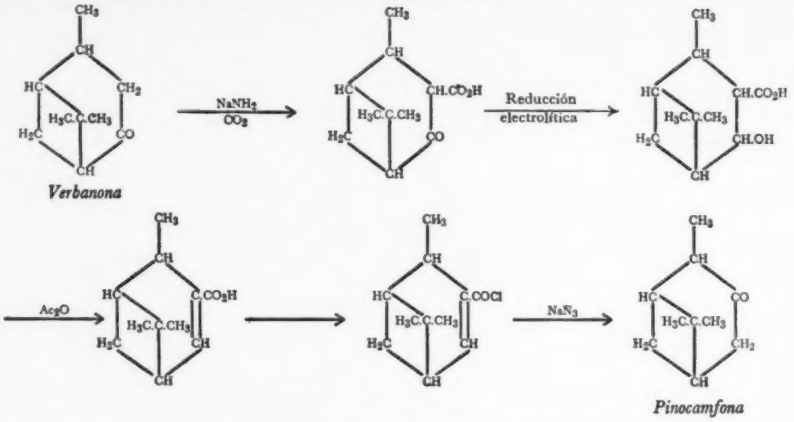


FIGURA 8 – *Conversión de la verbanona en pinocamfona.*

Se conocían también algunos ejemplos del cambio pinacólico sin variación de la estructura del anillo, tal como la formación de santeno a

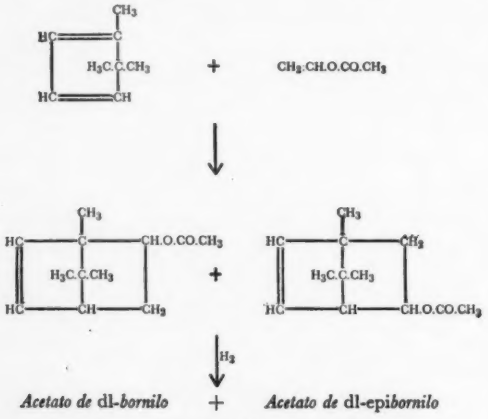


FIGURA 9 – *Síntesis del borneol y del* epi*borneol.*

partir del camfenilol, pero sólo relativamente reciente se observó que esta simple isomerización no es excepcional; se la denomina « un cambio camfeno de segundo tipo », o más generalmente « cambio de Nametkin » [26]. El conocimiento de su existencia ha tenido varias consecuencias importantes, tal como la nueva formulación de un número de derivados de la serie del camfeno, pero quizás una de las más interesantes es la explicación que ello proporciona para la fácil racemización que muestran el camfeno, cloruro de bornilo, etc., especialmente en un medio ácido. En el esquema que ilustra la figura 10 se ve como el *d*-camfeno da por hidrogenación hidrato de camfeno; en esta substancia un cambio pinacólico del tipo Nametkin como consecuencia de un intercambio del grupo hidroxilo con uno del grupo metilo en el átomo de carbono adyacente, termina con la formación de un producto el cual es aún un hidrato de camfeno, pero con una configuración estereoquímica opuesta. Naturalmente que el camfeno separado por una reacción llevada a cabo bajo tales condiciones estará completamente racemizado. Consideraciones parecidas pueden aplicarse a la racemización del camfeno en soluciones no acuosas.

En el ejemplo que acabamos de mencionar, el resultado final del cambio de Nametkin es la racemización completa, ya que los grupos terminales del enlace son parecidos y las proporciones de equilibrio de ambos hidratos deben ser idénticas. Sin embargo, si el puente tiene un elemento substituyente en un extremo, el producto, aunque dentro de las series estereoquímicas opuestas, discrepará estructuralmente de su precursor y por lo tanto no será enantiomorfo. Además, podrá

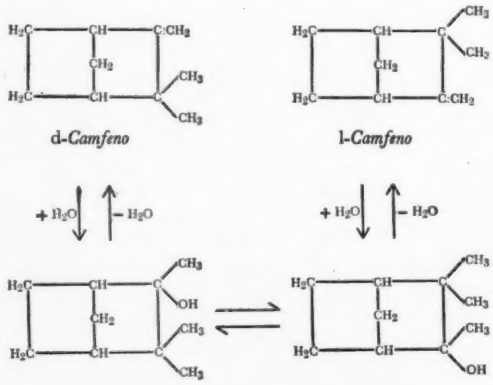


FIGURA 10 – *Racemización del camfeno.*

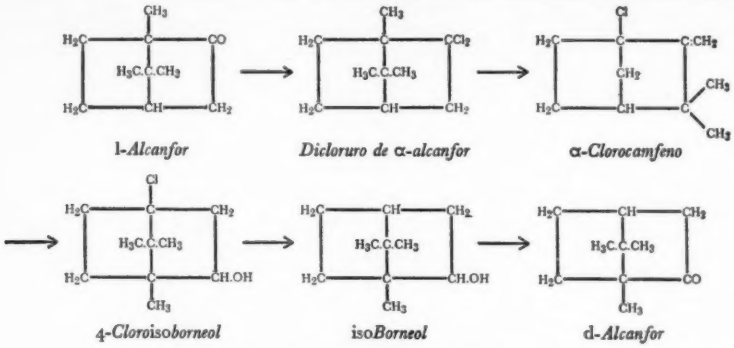


FIGURA 11 – *Conversión del* l- *en* d-*alcanfor.*

formarse con un rendimiento superior al 50%, ya que las proporciones de equilibrio de las substancias que intervienen en el cambio de Nametkin no son ya necesariamente las mismas. Por aplicación ingeniosa de este principio [27] ha sido posible obtener diferentes interconversiones de enantiomorfos (a diferencia de racemización) con elevado rendimiento; la figura 11 muestra un ejemplo típico. El *l*-alcanfor, $[\alpha]_D - 43°$, se convirtió en el α-dicloruro, del cual se obtuvo el α-clorocamfeno por eliminación de cloruro de hidrógeno. Al tratar éste con ácido tricloroacético sufre los reagrupamientos tanto de Wagner-Meerwein como de Nametkin, dando por saponificación 4-cloro-*iso*borneol, el cual por reducción a *iso*borneol seguida de oxidación daba *d*-alcanfor, $[\alpha]_D + 32°$. Esto representa una «conversión óptica» del 74%, siendo el resto racemizado.

En este breve estudio no hemos podido referirnos a los importantes desarrollos que han tenido lugar en el campo de la química de los sesqui- y diterpenos, por más que tanto en éstos como en los monoterpenos quedan aún muchos problemas por resolver. El gran interés que la química del terpeno continua despertando es garantía de que nuestros conocimientos sobre tan interesantes substancias seguirán en aumento.

BIBLIOGRAFIA

[1] LEEMAN. *Nature*, 1929, **124**, 946; FAVORSKY y LÉBÉDÉVA. *Bull. Soc. chim.*, 1939, **6**, 1350.

[2] WAGNER-JAUREGG. *Liebigs Ann.*, 1932, **496**, 52; LENNARTZ. *Berdtsch chem. Ges.*, 1943, **76**, 831.

[3] HALL. *Chem. Rev.*, 1933, **13**, 479; 1937, **20**, 305.

[4] SCHLENCK y ZIEGLER. *Naturwiss.*, 1944, **32**, 157.

[5] Para un estudio completo *vid.* SIMONSEN, *The Terpenes*, I (2ª ed.), y J. L. SIMONSEN y L. N. OWEN (Cambridge University Press, 1947).

[6] THOMPSON y WHIFFEN. *J. Chem. Soc.* (en prensa).

[7] SCHINZ y SEIDEL. *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1572; SCHINZ y SCHÄPPI. *Ibid.*, 1947, **30**, 1483.

[8] RUZICKA, REICHSTEIN, y PULVER. *Ibid.*, 1936, **19**, 646; ASAHINA y TAKAGI. *Ibid.*, 1937, **20**, 220; COLONGE y DUMONT. *Compt. rend.*, 1945, 220, 500.

[9] CAHN, GIBSON, PENFOLD, y SIMONSEN. *J. Chem. Soc.*, 1931, 286.

[10] BRIGGS, PENFOLD, y SHORT. *Ibid.*, 1938, 1193; BRIGGS, HASSAL, y SHORT. *Ibid.*, 1945, 706; BRIGGS, HASSAL, y TAYLOR. *Ibid.* (en prensa).

[11] GILLAM, LYNAS-GRAY, PENFOLD, y SIMONSEN. *Ibid.*, 1941, 60.

[12] ADAMSON, MCQUILLIN, ROBINSON, y SIMONSEN. *Ibid.*, 1937, 1576.

[13] RUZICKA, SEIDEL, y SCHINZ. *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1143.

[14] RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ, y PFEIFFER. *Ibid.* 1942, **25**, 188.

[15] *Idem. Ibid.*, 1947, **30**, 1807.

[16] SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL, y TAVEL. *Ibid.*, 1810; NAVES, GRAMPOLOFF, y BACHMANN. *Ibid.*, 1599. NAVES, *Ibid.*, 1948, **31**, 1103.

[17] RUZICKA y SCHINZ. *Ibid.*, 1940, **23**, 959.

[18] KERR. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 614; SHOPPEE y SIMONSEN. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1929, **48**, 730.

[19] GUHA, GANAPATHI, y SUBRAMANIAN. *Berdtsch chem. Ges.*, 1937, **70**, 1505.

[20] RAO. *J. Indian Chem. Soc.*, 1943, **20**, 97.

[21] RUZICKA y TREBLER. *Helv. Chim. Acta*, 1920, **3** 756; 1921, **4**, 666; 1924, **7**, 489.

[22] GUHA y GANAPATHI. *Berdtsch chem. Ges.*, 1936, 69, 1185.

[23] KOMPPA y KLAMI. *Ibid.*, 1937, **70**, 788.

[24] KOMPPA, KLAMI, y KUVAJA. *Liebigs Ann.*, 1941, **547**, 185.

[25] ALDER y WINDEMUTH. *Ibid.*, 1939, **543**, 41.

[26] NAMETKIN y BRUSSOFF. *Ibid.*, 1927, **459**, 144; *J. pr. Chem.*, 1932, **135**, 155.

[27] HOUBEN y PFANKUCH. *Liebigs Ann.*, 1930, **483**, 271; 1931, **489**, 193; 1933, **501**, 219; *Berdtsch chem. Ges.*, 1931, **64**, 2719.

El curare

A. R. McINTYRE

El curare, uno de los más temibles venenos de las flechas de los suramericanos, es una mezcla tan complicada que resistió al análisis de los químicos del siglo diez y nueve. De hecho, hace menos de quince años que se pudo aislar y determinar la estructura de la *d*-tubocurarina, el primer alcaloide del curare. Los estudios bioquímicos de éste y otros alcaloides afines han conducido a conclusiones importantes acerca de las funciones nervomotora y muscular, y aun tal vez podrá conseguirse la superación de las enfermedades musculares.

La primera relación sobre los venenos suramericanos de las flechas fué escrita por Pedro Mártir D'Anghera y se encuentra en la primera «Decada» de su libro *De Orbe Novo* impreso en 1516. Estos venenos eran temidos y no faltaba razón para ello. Para el fisiólogo el curare representa un tipo particular de veneno que, ganando acceso en la sangre, ocasiona la pérdida del control nervomotor normal de los músculos voluntarios. Nada tiene de extraño que la aparición de un veneno de tan específicos resultados suscitara tanto interés y que desde el siglo XVIII hasta el día de hoy los botánicos hayan tratado de establecer la identidad de las plantas empleadas en su mixtura. Humboldt fué uno de los primeros hombres de ciencia que investigaron el origen del curare; el creyó que las plantas empleadas eran del género *Strychnos* (*Loganiaceas*). Martius describió cinco tipos diferentes de veneno algunos de los cuales contenían solamente muestras de *Cocculus*; Schomburgk vió curare preparado con plantas identificadas como *Strychnos toxifera*. Los conocimientos actuales sumarizados brevemente dan como cierto que por lo menos dos principales especies, usadas juntas o separadamente, son empleadas en la confección del curare: son especies de la familia de las *Menispermaceas* y el *Strychnos*. Este último género tiene una amplia distribución a través de los trópicos y la especie *Strychnos nux vomica* es harto conocida como manantial de estricnina, que es un tipo enteramente diferente de veneno.

El trabajo de los botánicos es formidable porque, como es natural en los pueblos primitivos, los indios tratan de rodear de misterio la confección del curare; lo preparan en la selva a alguna distancia de sus aldeas y, contrario a la leyenda, no permiten a ninguna mujer permanecer cerca del lugar de preparación. Mezclan muchos ingredientes relativamente inertes con otros muy activos; éstos son ciertas plantas y yerbas (*Moraceas, Rutaceas*, etc.) que se dice ser ricas en gomas y resinas que comunican propiedades físicas a la infusión acuosa y así se adhiere a la punta de los dardos y las flechas. El primitivo producto en bruto es una masa pegajosa, marrón oscuro, de olor característico que contiene un 5% y a veces hasta un 17% de alcaloides en la relativamente inerte mezcla de saponinas, partículas de carbón y otras materias extrañas. La mixtura ha sido frecuentemente calificada de «dificultosa» con sobrada razón por el químico analista, y se debe en gran parte a la naturaleza física del curare el fracaso de los primeros investigadores como Boussingault (1827), Pelletier y Caventou (1829) en sus intentos de aislar los alcaloides puros. De hecho no fué posible hasta la publicación en 1935 de la obra de King acerca de la separación de la *d*-tubocurarina en una muestra de curare de tubo establecer su estructura química.

Ello ocurrió cuarenta años después que Boehm probara que el curare contenía dos tipos principales de alcaloides fisiológicamente activos. Al primero le dió el nombre de «curarinas» que son bases cuaternarias y producen la parálisis muscular. Del segundo tipo son las «curinas» que actúan directamente sobre la presión de la sangre y son bases terciarias. Fué Boehm quien dividió los curares en tres grupos, de acuerdo con los recipientes empleados por los indígenas — curare de tubo por estar conservado en canutillos de bambú; curare de calabaza por conservarlo dentro del fruto seco de dicha cururbitácea, y curare de pote por guardarlo en vasijas de barro cocido. Hoy en día no se concede valor alguno a tales distinciones. La mayor parte de la gran cantidad de curare que llegó a mi laboratorio iba envasado en latas viejas donde se veían claramente aún las marcas de fábrica de establecimientos universalmente conocidos. Wintersteiner y Dutcher en América confirmaron el descubrimiento de King acerca de la estructura de la *d*-tubocurarina y la separaron de una muestra de

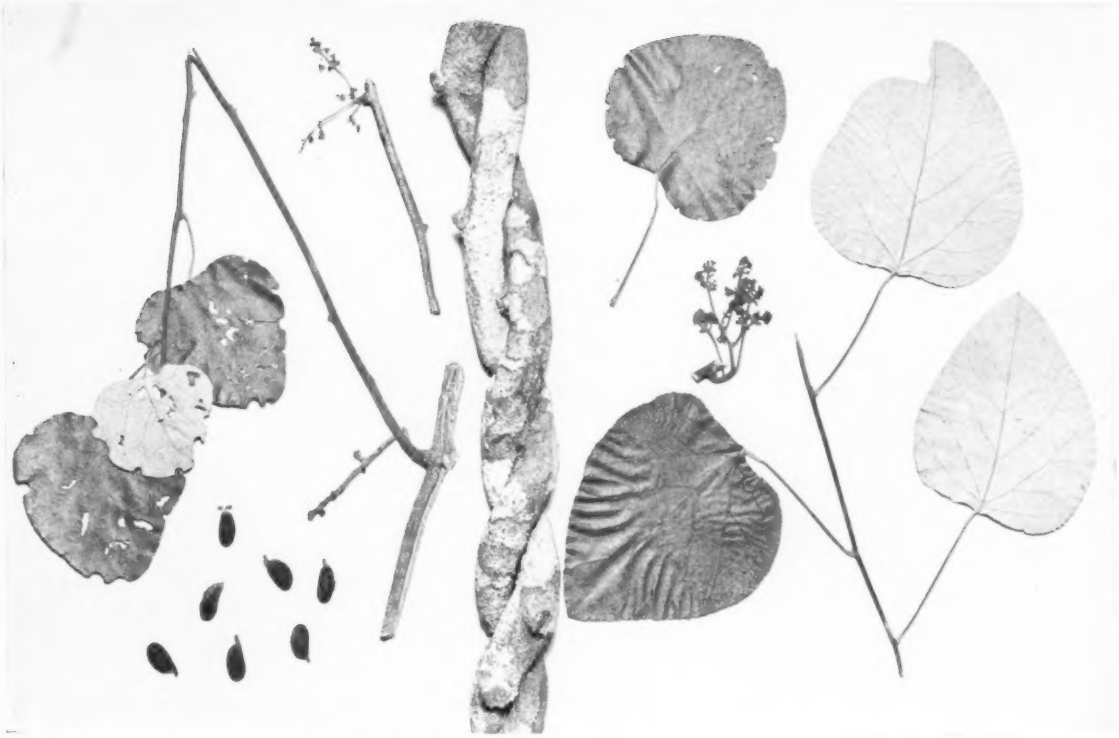


FIGURA 1 – *Hojas de* Chondrodendron tomentosum *y un trozo de sarmiento trenzado.*

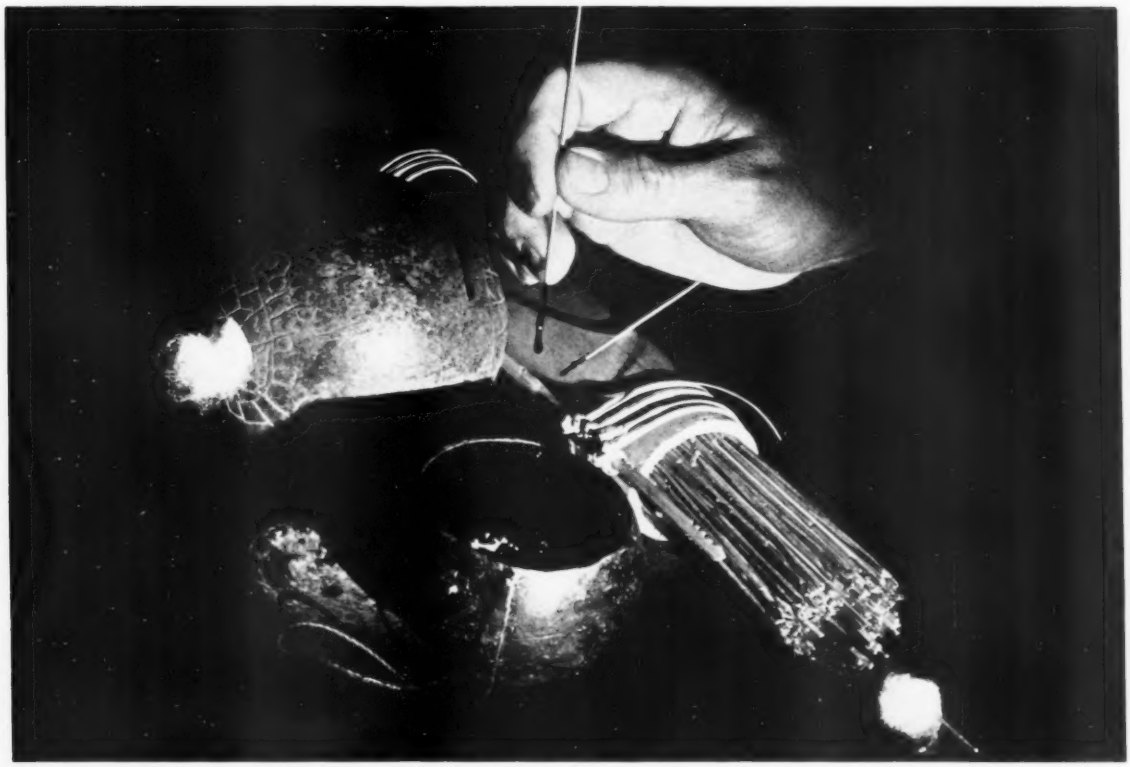
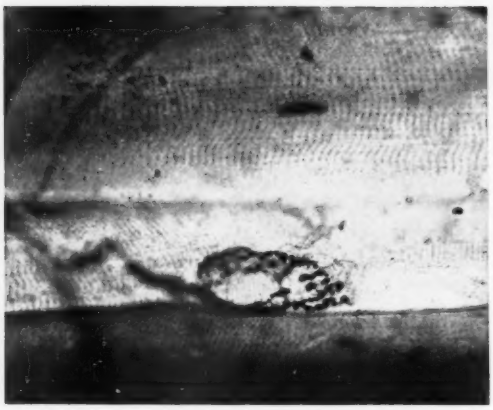


FIGURA 2 – *Esta ilustración presenta el receptáculo primitivo (superior izquierda) del algodón que se coloca en el extremo embotado del dardo antes de su empleo. El dardo se embadurna con curare en bruto y se le deja secar, si bien a veces es humedecido antes de su empleo. El otro recipiente (inferior izquierda) contiene curare en bruto.*



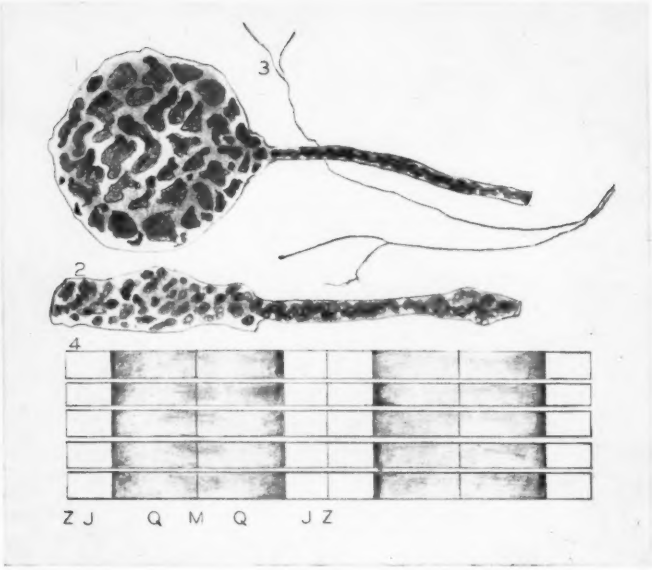


FIGURA 3 – *Fotomicrografía de un músculo estriado en el que se ven nervios motores, placas terminales y la estriación del músculo. En la parte derecha se ven:*

1. *Diagrama de una placa terminal nervomotora.*
2. *Lo mismo que en el 1, después de un giro de 90°. La placa terminal tiene un material lipoide que se ennegrece con el cloruro de oro.*
3. *Pequeños nervios motores sin placas terminales.*
4. *Diagrama convencional presentando los detalles observables en la estriación cruzada de los músculos esqueléticos. El músculo se compone de fibrillas alargadas; se ve una porción de cinco fibrillas con sus características bandas alternantes claras y oscuras. Las bandas oscuras atravesadas por luz polarizada presentan doble refracción (anisótropas); las claras son isótropas. Rollet designó las bandas oscuras con una Q y las claras con una J. Una fina membrana Z se puede distinguir en las bandas claras. Al contraerse el músculo las bandas Q se hacen más anchas. El punto de actividad del curare está en la unión de los extremos del nervio con las fibrillas musculares. Las figuras 1, 2 y 3 son dibujos a un $\frac{1}{16}$ de la escala de la figura 4.*

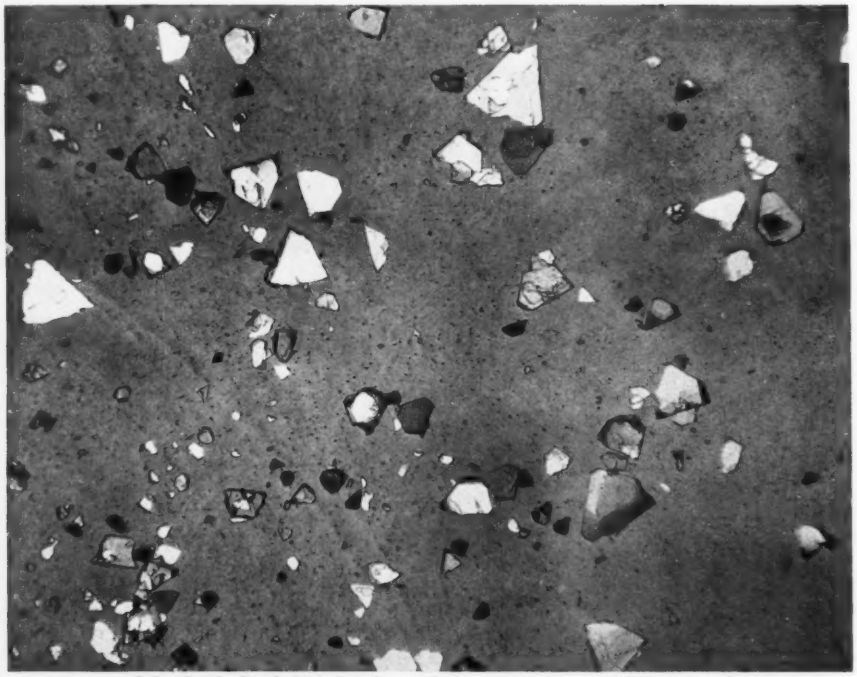


FIGURA 4 – *Cristales de* d-*tubocurarina fotografiados entre prismas de Nicol cruzados, usando una placa de Leitz.*

Chondrodendron tomentosum: se trata de un compuesto de *bis*-benzoil*iso*quinolina que contiene dos grupos fenoles. Un gran número de alcaloides muy afines han sido obtenidos por King partiendo de otras plantas menispermáceas, por ejemplo, el *Ch. platyphyllum*, *Ch. microphyllum*, *Ch. candicans* y de la raíz seca de pareira brava. Es todavía un misterio la naturaleza de los alcaloides del curare de pote, pero posiblemente son semejantes a las toxiferinas y curarinas obtenidas por Wieland y sus colegas, del curare de calabaza. Los trabajos de Wieland son dignos de mención por haber usado él una columna de adsorción de óxido de aluminio para aislar las sales alcaloidales de Reinecke y el método cromatográfico para su purificación.[1] De los alcaloides obtenidos, las toxiferinas dan una coloración roja con el ácido nítrico y las curarinas dan coloraciones verde y violeta con los ácidos nítrico y clorhídrico respectivamente.

La toxiferina I ($C_{22}H_{21}N_2,H_2O$, $[\alpha]_D^{20°}$ — 610°) tiene una potencia enormemente tóxica: un 0,3 γ se la cree suficiente para paralizar una rana. Otros dos alcaloides del curare, la estricnoletalina ($C_{22}H_{27}O_4N$) y la curaletalina ($C_{25}H_{30}O_4N$) fueron aisladas por Berrêdo-Carneiro de dos muestras de curare y también partiendo del *Strychnos lethalis*. Encontró que presentaban características bandas espectrográficas de absorción con máxima a los 4660 Å y 5570 Å para la curaletalina y 5590 Å para la estricnoletalina. Excepción hecha de la *d*-tubocurarina, la cantidad de alcaloides puros del curare disponibles es bien pobre y casi nada se conoce acerca de ellos, aparte de su gran toxicidad. En consecuencia casi todas las más exactas investigaciones fisiológicas y farmacéuticas acerca de los alcaloides del curare fueron hechas con *d*-tubocurarinas o curarinas; la naturaleza química de las últimas es desconocida. La *d*-tubocurarina es menos poderosa que las toxiferinas pero produce un efecto real curariforme; es decir, es capaz de paralizar los músculos esqueléticos sin producir aparentemente un efecto directo en la presión de la sangre y en la respiración.

Ya desde los clásicos experimentos de Claudio Bernard, el exacto mecanismo de la parálisis del curare ha sido objeto de discusión, y si bien está para celebrarse el centenario de los trabajos de Bernard, no se ha podido aún llegar a un acuerdo. La verdad fundamental de estos trabajos no ha sido nunca seriamente controvertida. Bernard

[1]Para una idea de la técnica de la columna de adsorción véase un reciente artículo en ENDEAVOUR por A. J. P. Martin (Vol. VI, 1947, pág. 21).

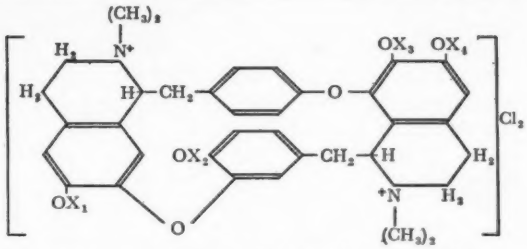


FIGURA 5 – *Estructura de* d-*tubocurarina y alcaloides afines. (Copia de un dibujo de Wintersteiner y Dutcher.)*

I. Cloruro de d-*tubocurarina: $X_1 = CH_3$; $X_2 = H$; de X_3 y X_4 una es H y la otra es CH_3.*

II. Dimetilcloruro de d-*chondrocurina: $X_1 = CH_3$; $X_2 = H$; de X_3 y X_4 una es H y la otra es CH_3, pero en colocación reversa de la del I.*

III. Yoduro dimetiletílico de d-*tubocurarina: $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = CH_3$; con un anión $2I^-$ en lugar de $2Cl^-$.*

probó que el veneno no afecta la conductividad de los nervios motores ni impide al músculo de responder al estímulo *directo*: la parálisis en el animal curarizado es debida a la impotencia del impulso de un nervio motor para estimular el músculo. Estas observaciones naturalmente enfocaron la atención sobre la naturaleza de la unión de los nervios motores y los músculos, y en consecuencia se vino a descubrir las placas terminales motoras de los nervios. Estas son unas a manera de expansiones discoidales de las ramificaciones extremas de las fibras motoras, y su área relativamente extensa parece estar en estrecho contacto con una especial sección del tejido muscular contráctil. Algunos investigadores han descrito cambios en el aspecto de las placas discoidales en el animal curarizado y los que descubrieron las alteraciones en los discos se inclinan a creer que estos cambios están asociados con la acción del veneno. Los cambios vistos se pueden, no obstante, producir también mediante otras muchas substancias, pues no son efectos específicos del curare.

Además del descubrimiento de las placas terminales de los nervios motores se ensanchó grandemente el área del conocimiento fisiológico como resultado de las investigaciones sobre las substancias tóxicas. El estudio del curare ha causado directa o indirectamente la mayor parte de los conocimientos que tenemos acerca del control nervioso del músculo esquelético. Y así el examen de la irritabilidad eléctrica del nervio y el músculo ha dado por resultado la formulación por Lapicque de su teoría de la cronaxia. Dicha teoría se basa en las siguientes consideraciones. Cuando el polo negativo de un circuito eléctrico se pone en

contacto con un tejido excitable y se deja pasar la corriente, se observará que si ésta es demasiado pequeña, es incapaz de estimular el tejido por largo que sea el tiempo que se la deje actuar. La mínima corriente capaz de producir un efecto es la «reobase» para este particular tejido. Si luego la corriente reobásica se hace doble, el tiempo necesario de aplicación para que la corriente estimule el tejido es relativamente corto. A este período de tiempo Lapicque le dió el nombre de *cronaxia* y es constante para un tejido dado. Según Lapicque los nervios y músculos por ellos controlados tienen cronaxias aproximadamente iguales, esto es, presentan isocronismo; pero después del envenenamiento con el curare la cronaxia del músculo experimenta un aumento y entonces el nervio y el músculo presentan heterocronismo y cuando tal heterocronicidad es suficientemente marcada, el músculo no responde al impulso nervioso. Esta teoría de Lapicque ha sido fecundísima en el fomento de cuidadosos experimentos fisiológicos sobre la irritabilidad de los tejidos en general y aun cuando la teoría del isocronismo ha encontrado mucha crítica y no es ni con mucho aceptada universalmente, el trabajo de Lapicque tiene una enorme importancia.

El descubrimiento de Langley de que el curare impide que la nicotina produzca contracciones del músculo de la rana, lo mismo normal que desnervado, tuvo una importancia mucho mayor de lo que se hubiera podido sospechar unos cuarenta años atrás. Su teoría de la recepción preparó el camino para las investigaciones de Loewi sobre la naturaleza de la inhibición pneumogástrica del corazón y el descubrimiento de que en tal inhibición había intervenido un factor químico llamado acetilcolina. Aparece este compuesto como consecuencia de la actividad del nervio pneumogástrico. Posteriormente Dale y otros examinaron la función de la acetilcolina en la transmisión nervo-muscular y encontraron que cuando son estimulados los nervios motores de los músculos esqueléticos se echa de ver la presencia de la acetilcolina en el flúido que inunda el músculo. Pronto se hizo patente que la curarización podría explicarse suponiendo que el curare obstaculiza los efectos de la acetilcolina en el músculo. Recientemente Kuffler y Gerard han evidenciado que algunos de los músculos esqueléticos de la rana estaban controlados por nervios motores de dos tipos distintos: las fibras nerviosas grandes producen los movimientos rápidos de los músculos y las fibras más pequeñas causan en el músculo una contracción uniforme llamada también «tono». Significativamente, los nervios más pequeños no parecen estar dotados de placas terminales. Se sabe que los mamíferos, el hombre inclusive, poseen también por lo menos dos tipos de nervios motores. El curare impide que las fibrillas exciten el músculo más eficazmente de lo que interrumpe la excitación producida por las grandes fibras nerviosas. Los músculos que sostienen la cabeza en un animal, el conejo por ejemplo, están normalmente en un estado más uniforme de «tono», y tales músculos son más prontamente paralizados por el curare. Por otra parte en el transcurso de la vida los músculos del diafragma están casi en constante actividad y a primera vista no quedan perceptiblemente afectados por el curare. Se saca partido de estos hechos en el empleo del conejo como animal de ensayo para el bio-análisis de las preparaciones de curare.

Siguiendo el ejemplo del uso del curare en Inglaterra por Sewell en el tratamiento del tétanos en los caballos, fué utilizado en 1858 por primera vez en Nueva York por Sayres en el tratamiento del tétanos en el hombre. Aunque desde entonces se ha empleado de cuando en cuando en seres humanos en gran variedad de casos, sólo recientemente se dispone de preparaciones normales esterilizadas. Los trabajos de West en Inglaterra dieron origen al uso moderno del curare en las clínicas y lo propio puede decirse de los de Griffith en el Canadá y los de Burman, Denhoff y Bennett en Norteamérica. Hoy el empleo del curare está sumamente extendido y se le juzga particularmente eficaz como medio de aumentar la relajación muscular durante la anestesia. A un enfermo ligeramente anestesiado con ciclopropano puede administrársele una inyección intravenosa de una preparación normal de curare y la musculatura abdominal se relajará prontamente haciendo las vísceras accesibles; se evita entonces la anestesia profunda ganándose por tanto considerablemente en la seguridad del paciente. El éter posee una acción afín al curare y de ahí que cuando se emplea el éter en la anestesia, la dosis de curare debe ser reducida a menos de la mitad de la empleada con el ciclopropano. El curare facilita grandemente el trabajo del cirujano en las dislocaciones: en tales casos casi siempre se da un fuerte reflejo espasmódico de los músculos que requiere la aplicación de considerable fuerza para colocar de nuevo en posición las superficies articulares de las uniones afectadas. El curare hace relativamente fácil tal manipulación y el dolor se reduce visiblemente.

El uso de la electro-shock-terapia en el tratamiento de ciertos tipos de enfermos psicóticos se ve algunas veces complicado por las injurias recibidas durante las convulsiones producidas eléctricamente. Hoy en día en muchos hospitales psiquiátricos el curare es de uso corriente para prevenir las lesiones de los músculos, tendones, ligamentos y huesos con que se tropezaba antiguamente. Algunos años atrás West examinó cuidadosamente el uso del curare en el tratamiento de los estados crónicos espasmódicos. El reciente trabajo fisiológico fundamental de Kuffler y Gerard indica que el empleo del curare en tales condiciones tiene una base teóricamente sólida y su trabajo ha conducido a la explicación de los primitivos descubrimientos de Bremer, que describió la disminución de la hipertonicidad de los músculos cuando se inyecta el curare en animales descerebrados. Del propio modo los efectos del curare en casos de tétanos paratiroidal descritos por Hartridge y West resultan más inteligibles. Los efectos de las inyecciones intravenosas de solución acuosa de curare son hasta cierto punto transitorios; de ahí que en el tratamiento de los estados espasmódicos crónicos se hayan utilizado suspensiones del alcaloide *d*-tubocurarina en aceite y cera, que en inyección intramuscular son absorbidas lo suficientemente despacio para conseguir un grado moderado de curarización susceptible de mantenerse durante unas setenta y dos horas. Estas preparaciones que contienen *d*-tubocurarina podrán ser de reconocido valor en las enfermedades espasmódicas crónicas.

En contra de la opinión general el uso clínico de la *d*-tubocurarina o de preparaciones como la Intocostrina que ha sido preparada por primera vez en el laboratorio del autor y que contiene el alcaloide *d*-tubocurarina de King, no va acompañado de mucho riesgo ya que, aun en el caso de un exceso accidental de la dosis segura, con la respiración artificial y la pronta inyección de un antídoto como la neostigmina se contrarrestará inmediatemente la parálisis. Con todo, algunas preparaciones de curare, en especial las que contienen ciertas toxiferinas o curinas pueden ser peligrosas por sus efectos en los músculos blandos, principalmente en los bronquiales. Ha despertado mucho interés el descubrimiento de que la enfermedad *Myastenia gravis* hace al enfermo muy sensible al curare; en tales casos el paciente puede sólo tolerar una fracción de la dosis normal. Es altamente significativo que la neostigmina, la droga más eficaz para esta enfermedad, es así mismo el mejor antídoto en el envenenamiento por el curare. En consecuencia algunos investigadores sospecharon que la enfermedad *Myastenia gravis* puede ser causada por una substancia con efectos curarizantes. Son posibles dos alternativas: o bien se acumulan en el organismo cantidades anormales de substancia curarizante que el cuerpo es incapaz de excretar, o bien una substancia no encontrada normalmente es producida como resultado de un metabolismo anormal y se acumula en los tejidos.

Las figura 1, 2 y 4 se publican con permiso del Dr. H. S. Newcomer de la E. R. Squibb & Co. de Nueva York. La figura 3 con autorización del Departamento de Anatomía del Colegio de Medicina de la Universidad de Nebrasca, Omaha, Nebrasca.

BIBLIOGRAFIA

ANGHERA, PEDRO MARTIR D'. *De orbe novo* (1516), **1**, 75 (Nueva York, G. P. Putnam's Sons, 1912).

BANCROFT, E. *An Essay on the Natural History of Guiana and South America*, 286 (Londres, T. Beckel y P. A. De Hont, 1769).

BURKE, J. C., LINEGAR, C. R., FRANK, M., y MCINTYRE, A. R. *Anesthesiology*, 1948, **9**, 251–7.

CONDAMINE, DE LA. *Trans. Acad. Sci.*, 1745, **62**, 489.

DALE, H. H. *Brit. Med. J.*, 1934, **1**, 835–41.

HUMBOLDT, A. VON, y BONPLAND, A. *Personal Narrative*, 479 (Londres, Longman, Hurst, Rees, 1921).

KING, H. *Nature*, 1935, **135**, 469; *J. Chem. Soc.*, 1935, 1381–9; 1936, 1276–9; 1939, 1157–64; 1937, 1472–82.

KRUKOFF, B. A., y SMITH, A. C. *Bull. Torrey Bot. Club*, 1939, **66**, 305–14.

KUFFLER, S. W., y GERARD, R. W. *J. Neurophysiol.*, 1947, **10**, 383.

KÜHNE, W. *Arch. Anat. Physiol. wissensch. Med.*, 1859, 564–642.

MCINTYRE, A. R. *Curare, its History, Nature, and Clinical Use* (University of Chicago Press, 1947).

MARTIUS, VON. *Glossaria linguarum Braziliensium*, 1863, 427.

RALEGH, W. *Discovery of Guiana*, 70–1 (Londres, Hakluyt Society, 1848).

SANDWITH, N. Y. *Kew Bull.*, 1933, **8**, 390.

SCHOMBURGK, R. *Ralegh's Discovery of Guiana*, 72 (Londres, Hakluyt Society, 1848).

WATERTON, C. *Wanderings in South America*, 133 (Londres, Macmillan and Co., 1879).

WEST, R. *Proc. Roy. Soc. Med.*, 1935, **28**, 565–78.

WIELAND, H., y PISTOR, H. *Ann. Chem.*, 1938, **535**, 68.

WINTERSTEINER, O., y DUTCHER, J. D. *Science*, 1943, **97**, 467–70.

El laboratorio moderno: problemas de su construcción

J. YULE BOGUE

El buen planeamiento de un nuevo laboratorio es importantísimo, ya que en los trabajos de alta especialización es esencial que el edificio sea parte integrante del equipo de investigación, y no únicamente lugar de ubicación. Aparte de los servicios más usuales pueden requerirse facilidades especiales, tales como el emplazamiento de animales necesarios para investigaciones médicas y biológicas, y en algunos casos, como cuando se estudian virus y enfermedades infecciosas será preciso un complicado sistema de aislamiento para impedir las infecciones.

El moderno laboratorio de investigación, además de servir de local al investigador y a sus aparatos, debe ser considerado como parte del equipo mismo de investigación. Por desgracia, hasta hace diez o quince años, no ha recibido la atención que merecía parte tan esencial, comparada con los esfuerzos realizados para mejorar el resto del material científico. Perry Coke Smith (1947) señala que la organización del espacio en un laboratorio y el funcionamiento orgánico de sus servicios ha sido más bien el resultado de las necesidades de cada investigador individual, y no de un plan que respondiese a sus demandas.

Aunque es imposible establecer las especificaciones universales de lo que deba ser un laboratorio de investigación, el estudio de los construídos más recientemente para fines educativos y de investigación oficial e industrial muestra que existe una notable semejanza en sus necesidades básicas, a pesar de la amplia variación funcional, lo cual queda demostrado por la general aceptación del plano repetitivo o « sistema modular ». Podemos definir el módulo como el mínimo espacio en que un investigador puede realizar su trabajo y que, por lo tanto, contiene en sí todas las aperturas, enchufes, canillas, desagues, luces, ventilación, y otros servicios directos que deben utilizarse en el área de trabajo.

Las dimensiones del módulo varían en cada tipo de laboratorio, pero existe un acuerdo general sobre el área que debe destinarse a cada investigador, que es, por lo general, de unos 25 m.^{2}. Dicho área incluye la superficie del suelo (libre y cubierta), pero excluye corredores, escaleras, W.C., biblioteca, almacén y taller, y todos los servicios indirectos que no utiliza en su mesa de trabajo.

Un área total de 46 m.^{2} por investigador sería quizás suficiente para cubrir todas sus necesidades, con excepción de las plantas « piloto » (en las que se ensaya un nuevo método de fabricación) y otros aparatos de grandes dimensiones. Al establecer el área total para un biólogo se han de tener en cuenta las casetas de los animales, zonas de aislamiento, y servicios de esterilización, que pueden aumentar el área total necesaria hasta 230 m.^{2} por investigador, según el tipo de trabajo. Más adelante estudiamos este problema en detalle.

El sistema modular asegura que dicho espacio mínimo pueda ser utilizado como un laboratorio individual, mientras que la multiplicación de la anchura del módulo puede utilizarse para laboratorios de distintos tamaños, creando así un sistema de gran flexibilidad. El módulo individual no se usa mucho, un doble módulo (para dos investigadores) parece ser el mínimo en la práctica, especialmente en los laboratorios industriales.

Las paredes entre dos módulos no son estructurales y están construídas, por lo general, de ladrillo hueco con un revestimiento de cal, o ladrillo de terracota semi-vidriado, o bien, como en los laboratorios de la Compañía Telefónica Bell, en Nueva Jersey, de tabiques de acero movibles construídos en secciones. Dichos paneles están formados de dos láminas de acero paralelas con un material anti-ruído entre ellas, y pueden ser montados a base de múltiplos de 2 m. En la Gran Bretaña se están ensayando paneles de material plástico (Holoplast). Dichos tabiques metálicos y plásticos tienen la ventaja de su gran facilidad de montaje y desmontaje — sólo se necesita un destornillador y un martillo — que permite la rápida alteración de las particiones, lo que en el caso de tabiques de ladrillo y enyesado, si bien es posible, causa mucho polvo y grandes inconvenientes.

Existen considerables diferencias de opinión acerca de la provisión de oficinas al servicio del

investigador que trabaja en su mesa. Desde el punto de vista de éste, la mejor locación es un lugar adyacente pero separado del área de trabajo. La única forma en que se puede conseguir, conservando al mismo tiempo la flexibilidad de funcionamiento, es dividir el espacio destinado originariamente al trabajo de laboratorio, lo que permite modificar la locación de la oficina dentro del pabellón cuando se considere necesario. Uso más económico del espacio se puede obtener si se dedica parte del lado de los ventanales a la oficina y parte del de los corredores a otros menesteres.

Tal es el plan de la figura 1, el laboratorio modelo adoptado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos para sus Laboratorios de Investigación en la región occidental. El módulo del mismo es de 4,8 m. de ancho por 7,2 de profundidad y 3,15 m. de alto. Cada unidad se compone de tres módulos: dos laboratorios, de un módulo cada uno, servidos por otro módulo central dividido en dos estudios de 2,5 × 3,9 m. en el lado de los ventanales y un ambiente de 3,3 × 4,8 m. en el lado del corredor que puede ser usado para muchas cosas, tales como cámara de temperatura constante, depósito de microscopios, área de Kjeldahl, etc. Calculado para dos investigadores, la unidad completa suministra un espacio de 28 m.^{2} por cada uno de ellos.

Dicho tipo de laboratorio puede extenderse y aplicarse a varios laboratorios, en cuyo caso los asistentes tendrán sus pupitres en el laboratorio mismo. El número de investigadores que hagan uso de la oficina no debe exceder de dos, siendo preferible que sirva para uno solo. Es conveniente asimismo que tenga un panel transparente por medio del que se puedan vigilar las actividades del laboratorio. En los casos en que no sea posible proveer tales oficinas para los investigadores, debe haber cerca de la mesa de trabajo un pupitre, un archivo y una estantería cerrada, lo cual es mucho más conveniente que una oficina que se halle en lugar remoto al área de trabajo.

Sea cualquiera el tipo de dicha oficina, nunca es el lugar en el que el investigador se dedica a la meditación, ya que dicha actividad mental requiere estrecho contacto con los libros y publicaciones, por todo lo cual, las facilidades ya mencionadas deben suplementarse con cuartos de estudio cerca de la biblioteca. Mientras se halle dedicado a dicho trabajo, el investigador debe ser el único ocupante del estudio durante los días y semanas que sea necesario.

Las facilidades que, por lo general se requieren son: agua fría y caliente, vapor, gas, aire a presión, vacío, y electricidad mono- y tri-fásica. La mayoría de los laboratorios poseen también en la actualidad agua destilada en cañerias de estaño o aluminio que desaguan en canillas en cada laboratorio, o en puntos céntricos de los corredores, desde un depósito central, aunque siempre hay riesgo de contaminación, por lo que muchas veces se suprime dicho servicio. Para tener completa seguridad en el mismo será necesario realizar pruebas de conductividad cada pocos días, y como el agua destilada es un producto caro es conveniente usar llaves de cierre de resorte automático.

Los desagues deben estar agrupados en cortos intervalos, siendo conveniente hacer un estudio previo de su número en uso al mismo tiempo en distintos laboratorios para calcular el volumen de acarreo total necesario. Dicho número en uso puede ser considerablemente menor al 10% del número total instalado.

No es conveniente introducir cilindros de gas en un laboratorio; su mejor ubicación es una cámara especial o alacena en los corredores (también en balcones construídos para salidas en caso de incendio o para sombraje) desde donde se conectan a los laboratorios por medio de cañerías. En los grandes laboratorios se puede suministrar nitrógeno por medio de cilindros sobre remolques especiales conectados a los enchufes en el muro exterior del edificio.

No en todos los laboratorios — a excepción de los de física, electricidad, y otros especiales — se encuentran líneas eléctricas de bajo voltaje (de dos voltios o más) y de corriente contínua, lo que según algunos investigadores es muy conveniente pero también muy costoso; sin embargo la corriente mono- y tri-fásica es indispensable.

Todas las cañerías de los distintos servicios, conductos, y cables, bien verticales u horizontales, en paredes internas o muros exteriores no necesitan hallarse expuestas para ser accesibles, lo que también se puede conseguir por medio de paneles removibles o protezuelas especiales en los corredores. La característica esencial del plano de servicios debe ser que cualquiera de ellos pueda modificarse o cambiarse sin interrumpir los de los módulos adyacentes. Los caños, conductos y desagues de la mesa de trabajo deben ser desmontables, pudiendo hallarse instalados en las paredes a la altura de las mesas, o más arriba o abajo, o en bastidores de fácil desmonte.

La intensidad de iluminación en distintos laboratorios varía entre 15 y 38 bujías (160 y 400 lux), pareciendo preferible una intensidad de

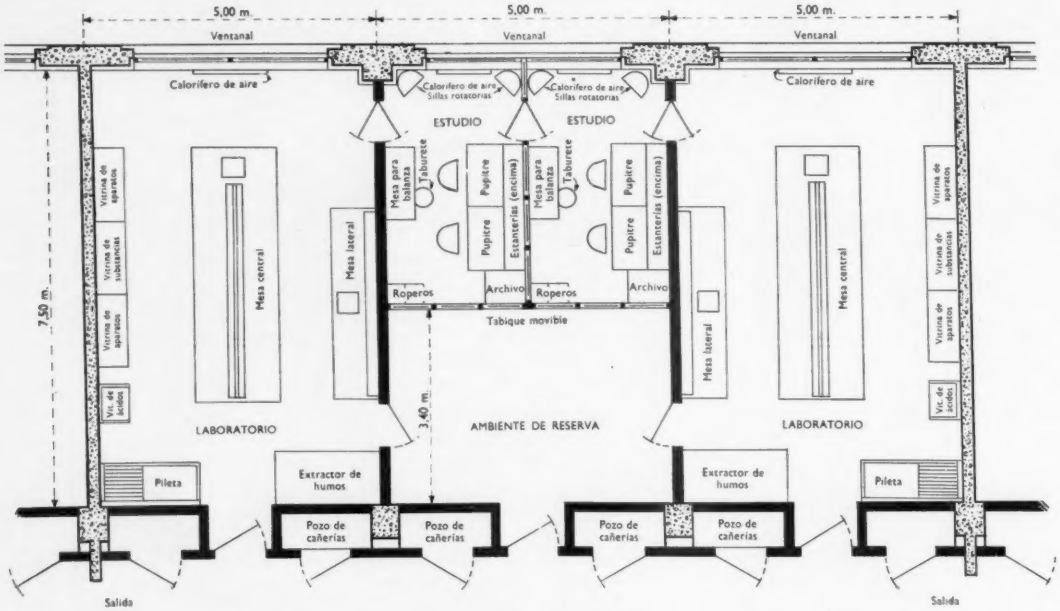


FIGURA 1 – *Unidad de laboratorio del Western Regional Research Laboratory, Estados Unidos.*

unas 30 bujías (300 lux). El uso de tubos fluorescentes en cavidades murales es muy bien acogido, acostumbrándose a instalar difusores, de materia plástica en preferencia, como protección contra accidentes.

Es preciso a veces instalar extractores de humos que deberán tener ventiladores individuales controlados desde el extractor de origen. En los laboratorios de química es ventajoso que la mitad de la mesa de trabajo sea desmontable a fin de permitir la ventilación del instrumental de mayor altura, siendo también útil disponer de un área ventilada a más del extractor de humos.

Todo el mundo coincide en las ventajas de un laboratorio con completo acondicionamiento de aire, lo cual es costoso ya que no es posible la re-circulación, y los extractores de humos absorben una gran cantidad del aire acondicionado. Beach (1947) opina que dicho problema ha sido resuelto por medio de un nuevo extractor « presurizado » o de corriente forzada, instalado en el nuevo laboratorio de B. F. Goodrich. El acondicionamiento del aire es esencial en laboratorios de micro-análisis y de otras investigaciones especiales; donde no sea económico tal sistema, debe instalarse la ventilación forzada de aire filtrado y limpio. En los laboratorios biológicos son imprescindibles las cámaras de temperatura constante, debiendo habilitarse una caliente y otra fría por cada planta; el área de un módulo por doce en uso parece ser un tamaño apropiado.

El sistema modular se completa lógicamente con un mobiliario standard: mesa, alacena, y gaveta, por lo común, de acero recubierto de una capa de emplomado o cualquier material anticorrosivo, y terminados con una capa de esmalte. El Mellon Institute utiliza armazones desmontables cuyas partes quedan ajustadas firmemente sin necesidad de tuercas ni tornillos, mediante el sólo uso de un martillo de goma. Dicho armazón sostiene el tablero de la mesa y las piletas y contiene las vitrinas y gavetas. Los tableros pueden ser de madera, piedra artificial, plástico, y acero inoxidable; los recientes avances en la producción de los plásticos permite el uso de una gran variedad de propiedades, superficies y colores.

No se ha hallado hasta ahora un material que sirva idealmente para cubrir los suelos; los que más se usan son: el linoleum de buque de guerra, baldosas de asfalto, goma, y corcho; todos pueden repararse fácilmente. La pizarra y el cemento no son muy del agrado de quienes tienen que trabajar de pie en los laboratorios.

Las investigaciones de medicina y biología

necesitan, además de los módulos convenientes, facilidades adicionales y especializadas para los animales experimentales que, aun en el caso de un solo instituto, pueden comprender áreas planificadas y con sus correspondientes servicios para contener insectos, peces, ratones, conejos, conejos de indias, gatos, perros, y monos. En algunos casos se incluyen también animales domesticados de mayor tamaño. Todas estas necesidades aumentan considerablemente el espacio requerido por investigador; dejando a un lado a los animales mayores, la razón del área necesaria para los animales al área del laboratorio varía entre 1,7 : 1 y 0,7 : 1.

Aparte del problema de las zonas especiales de aislamiento para los virus y enfermedades infecciosas, existen dos opiniones opuestas acerca de la conveniencia de guardar los animales en el mismo edificio del laboratorio o en otro enteramente aparte. En el caso en que los animales viven en el mismo edificio, todos los investigadores insisten en la necesidad de segregación, bien colocándolos en una planta situada estratégicamente o bien utilizando una doble compuerta de aire para aislarlos en las distintas plantas; no se considera conveniente mezclar las jaulas y los laboratorios. En los casos en que el animal no tiene que ser llevado al laboratorio, la solución ideal es tenerlo en un edificio especial con sus áreas de operación propias. Además de las zonas de las jaulas, se deben tener en cuenta otras para la recepción, cuarentena, tratamiento, locación del equipo de esterilización del camaje, alimento, jaulas, y utensilios, incineración de residuos y cadáveres, áreas de mezcla de los alimentos, cocinas y refrigeradores.

Existe el general convencimiento de que el método mejor para condiciones ambientales standard es por medio del acondicionamiento del aire, con control local de la temperatura, y calentadores especiales; no debe haber re-circulación parcial del aire. Los laboratorios que no tienen acondicionamiento de aire poseen generalmente equipos locales para los sectores de cría de ratas y ratones. La superficie de las cámaras de animales debe permitir el frecuente lavado con agua caliente.

Aunque no es posible indicar en este artículo los detalles de las cámaras de animales y de los laboratorios biológicos, debemos, con todo, mencionar las facilidades especiales necesarias para las investigaciones virológicas y de enfermedades infecciosas. El Laboratorio Virus y Enfermedades Infecciosas del Instituto Nacional de Higiene, en Bethesda (EE.UU.) es un ejemplo de la solución del problema de distribución especializada, habiéndose tomado en él todas las precauciones para prevenir la infección de los investigadores y sus ayudantes y la mútua entre los animales. El edificio consta de tres plantas-laboratorios, cada una con dos alas idénticas servidas por un área

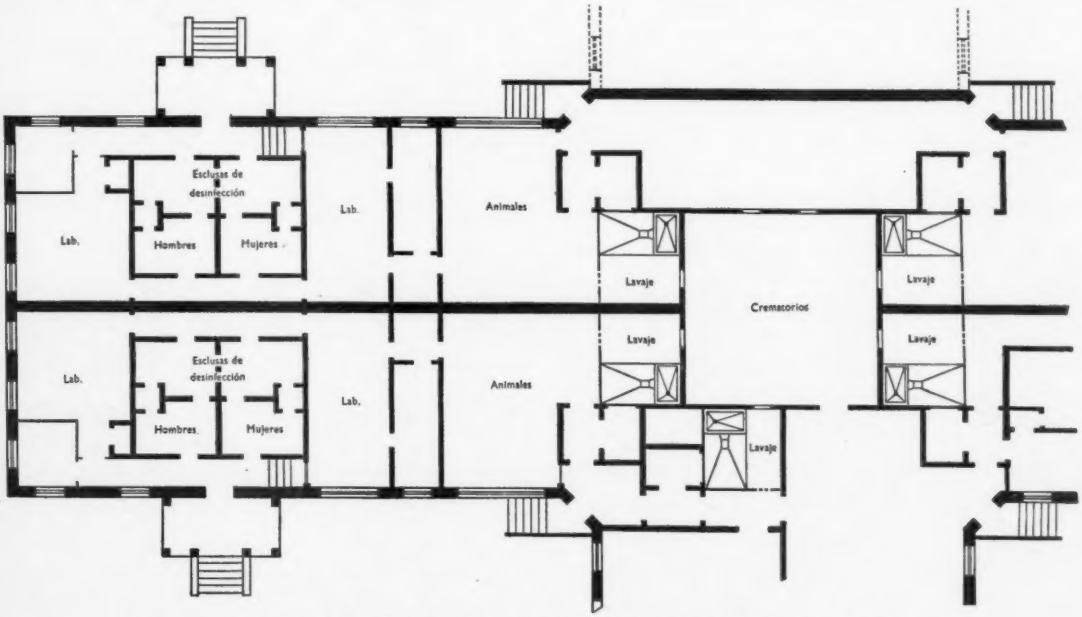
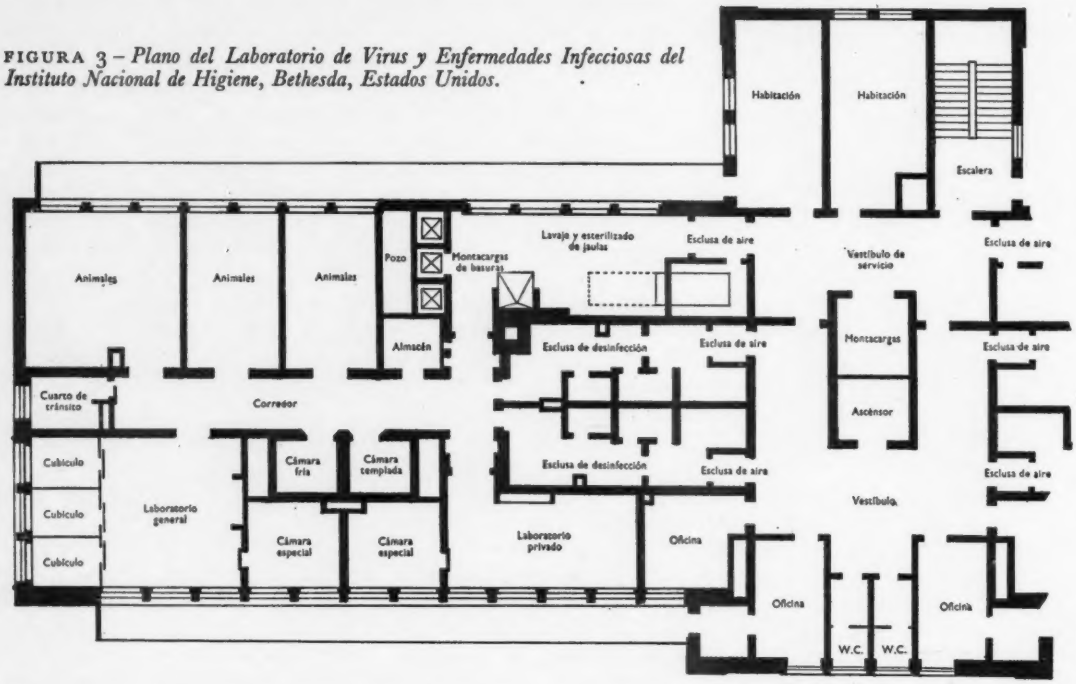


FIGURA 2 – *Plan preliminar del edificio de aislamiento de Merck, Nueva Jersey.*

FIGURA 3 – *Plano del Laboratorio de Virus y Enfermedades Infecciosas del Instituto Nacional de Higiene, Bethesda, Estados Unidos.*



central desinfectada. El funcionamiento de una unidad depende de un complicado equipo de acondicionamiento del aire que mantiene una presión más elevada en el área central que en las alas, donde se hallan los laboratorios, mientras que en los corredores la presión del aire es mayor que en las cámaras de los animales y en los laboratorios. El aire que se inyecta en ciertos lugares, tales como los cubículos esterilizados, está irradiado con luz ultravioleta y filtrado a través de filtros de vitrotex. El aire viciado en dichas regiones está esterilizado a causa de su paso a través de una grilla eléctrica. La figura 3 muestra el plan de uno de los laboratorios gemelos de las alas de cada planta; sus características esenciales son los vestuarios y las « esclusas » de desinfección, laboratorios grandes y pequeños con cámaras especiales y cubículos esterilizados, cámaras de temperatura constante, de animales, áreas para el lavaje de jaulas y cámara de esterilización.

En tales planos, menos de la mitad de la superficie queda disponible para laboratorios; una tercera parte de la misma la ocupan los animales y el área de esterilización, y el resto está dedicado a las « esclusas » y corredores, etc. Todo el trabajo oficinesco, consultas bibliográficas, y demás actividades no-experimentales de los investigadores se llevan a cabo en las áreas centrales desinfestadas, no habiendo lugar para pupitres y trabajos no-experimentales dentro de los laboratorios mismos.

En los Laboratorios Merck, Rahway, en Nueva Jersey se ha buscado otra solución al problema de prevención de infecciones, según se puede observar, en sus principios generales, en el plan inicial de su edificio de aislamiento (figura 2), el cual tiene una sola planta y forma de cruz, con los servicios de cremación, lavaje, y esterilización instalados en el centro. Las alas se hallan divididas en su longitud por un sólido muro en dos áreas de infección enteramente independientes. De nuevo hallamos en este caso que una porción considerable de la superficie está ocupada por las esenciales esclusas de desinfección, y los servicios de esterilización, lavaje y cremación.

BIBLIOGRAFIA

[1] SMITH, P. C. « The Design of Facilities for Research », *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, **39**, 444.

[2] BEACH, D. M. « A Large Industrial Research Laboratory », *ibid.*, 1947, **39**, 448.

Los pigmentos de la sangre

H. MUNRO FOX

En los animales vertebrados la hemoglobina es el pigmento respiratorio de la sangre que transporta el oxígeno desde los pulmones ò las branquias a los músculos y otros tejidos. Entre los invertebrados hay algunos que poseen hemoglobina, otros una pigmentación verde afín, la clorocruorina, o la hemocianina azul, y aun los hay desprovistos por completo de pigmentación en la sangre. En este artículo se discuten las funciones, relación, origen y evolución de los pigmentos respiratorios.

La sangre aparece coloreada por contener una proteína respiratoria. Esto significa una substancia química capaz de aprisionar en sí misma el oxígeno disuelto y devolverlo luego cuando la presión del oxígeno en los alrededores es baja. La substancia en cuestión es la hemoglobina. Ella permite a nuestra sangre transportar desde los pulmones a los músculos, cerebro y glándulas cuarenta veces la cantidad de oxígeno que el agua podría transportar en solución. Todos los vertebrados poseen hemoglobina y muchos invertebrados presentan también sangre roja por la hemoglobina. Algunos, no obstante, tienen un pigmento verde semejante, otros sangre azulada mientras que otros carecen en absoluto de pigmentos en la sangre. El pulpo y el caracol tienen sangre azul y otro tanto puede decirse de la langosta y del cangrejo. Esta coloración se debe a la hemocianina [1] que es una proteína respiratoria que tiene cobre en su molécula y no hierro como la molécula de hemoglobina. La figura 7 (*a*) presenta oxihemocianina azul que una vez desoxigenada es incolora. La figura 7 (*c*) presenta la oxihemoglobina escarlata y la figura 7 (*b*) el pigmento purpúreo desoxigenado.

La hemoglobina tiene una mayor afinidad por el monóxido de carbono que por el oxígeno. Por esta razón el monóxido de carbono es un veneno, si bien algunos animales no perecen rápidamente por dicha causa. Por ejemplo el gusano sanguíneo *Chironomus*, la larva roja de la mosca de agua, que habita por millones en el ciénago del fondo de los lagos tiene hemoglobina en la sangre, y siempre que el agua del lago esté bien aireada, el insecto no utiliza su hemoglobina. El oxígeno en simple solución en la sangre del insecto es suficiente para sus necesidades, razón por la cual no se puede matar rápidamente la larva con el monóxido de carbono. Con todo, en el ciénago donde vive el insecto escasea con frecuencia el oxígeno y es entonces precisamente cuando entra en actividad la hemoglobina (R. F. Ewer): ella recoje la pequeña cantidad de oxígeno disponible en el agua cenagosa. El insecto puede ciertamente vivir durante mucho tiempo sin oxígeno, pero tal vida aneróbica le resulta muy costosa pues debe utilizar sus reservas alimenticias, y asi el insecto se queda muy tranquilo en el estado aneróbico, aun sin tomar alimentación alguna. La hemoglobina le capacita para utilizar los últimos vestigios de oxígeno en la charca, retardando su paso al estado aneróbico (Walshe [2]).

Otro animal invertebrado con hemoglobina en la sangre es el *Daphnia* [3]. Se trata de un pequeño crustáceo que abunda en las aguas encharcadas (figura 2). La hemoglobina en la sangre del *Daphnia* aparentemente carece de función respiratoria. Utilizando el monóxido de carbono se puede incapacitar al pigmento para transportar oxígeno. Con su hemoglobina reducida a la inactividad, el animal continúa nadando durante mucho tiempo y tan vigorosamente como antes, como sin importarle nada el descenso sufrido por el oxígeno disuelto en el agua. Pero el *Daphnia* reserva un insospechado uso para su pigmento de la sangre. La hembra lleva los huevos en una bolsa de cría (figura 4) en la que se desarrollan en un par de días y salen nadando los jóvenes crustáceos. En la bolsa de cría los huevos corren el riesgo de parcial sofocación, toda vez que no existe libre comunicación con el agua exterior. Los huevos de la *Daphnia* difieren de todos los demás en que contienen hemoglobina, lo que se hace patente en la figura 4. La experimentación puso de manifiesto que los huevos se desarrollan menos rápidamente cuando la hemoglobina ha sido puesta fuera de acción con el empleo del monóxido de carbono. Por consiguiente la hemoglobina en los huevos posee realmente una función, y lo que es más sorprendente aún: durante una hora antes de la puesta de los huevos cuando todavía están en el ovario de la madre, se hacen

visiblemente rojizos mientras la sangre de la madre aparece moderadamente más pálida (E. I. B. Dresel).

En el estudio de la hemoglobina, la *Daphnia* es interesante por una razón distinta, y es que la cantidad de hemoglobina presente en su sangre varía enormemente. Las *Daphnias* en una charca pueden ser todas pálidas, mientras que las mismas especies en otra pueden ser tan rojas que den una coloración roja a toda el agua. Un mismo individuo de esta especie puede cambiar en el curso de unos pocos días pasando de incoloro a rojo, y viceversa. La causa del aumento de hemoglobina en la sangre de la *Daphnia* es la pequeña cantidad de oxígeno contenida en el agua en que vive el animal. Se pensó que el incremento en la pigmentación sanguínea de la *Daphnia* era debida a alimentarse con algas verdes. Esto se explicó por la semejanza entre la clorofila y el *haem*, el elemento coloreado de la molécula de la hemoglobina, ya que ambas se han formado de porfirinas que son compuestos cíclicos con cuatro anillos pirrol. De hecho, no obstante, la clorofila en los alimentos no produce hemoglobina en la *Daphnia* (S. M. Hardcastle), del propio modo que los específicos basados en clorofila no curan la anemia humana. La *Daphnia* en una charca contaminada y con falta de oxígeno se comporta como los escaladores de montaña, ya que un suplemento de hemoglobina aparece en la sangre de los alpinistas como respuesta a la deficiencia de oxígeno en el aire.

Los glóbulos rojos de los mamíferos se han formado en la médula de los huesos. Esta podría parecer tal vez un lugar inesperadamente fuera de lo normal para la formación de una tan importante síntesis. ¿Podría ser la causa de ello que tal vez en la médula ósea exista una contracorriente del flujo sanguíneo en la que el oxígeno es deficiente? Lo que ocurre en la *Daphnia* y en los alpinistas sugiere que la hemoglobina puede ser el resultado de un metabolismo aneróbico. Centenares de millones de años atrás en los primeros tiempos geológicos, la hemoglobina debió ser sintetizada por vez primera en los animales. Para empezar puede haber sido simplemente un residuo inútil de vida semi-aneróbica. Más tarde, la utilidad en algunos casos de la hemoglobina como vehículo de oxígeno o depósito del mismo aseguraría su preservación mediante la selección natural.

La distribución de la hemoglobina en el reino animal preocupa a los zoólogos que gustan de encontrarlo todo bien enmarcado en un claro plan genealógico como en el que se presentan de ordinario las estructuras anatómicas. Todos los animales vertebrados tienen hemoglobina; es común en los *Anélidos* (como la lombriz de tierra) y en los *Entomostráceos* (entre los que se cuenta la *Daphnia*). Pero, ¿ por qué sólo uno o dos insectos de los centenares de millares de expecies la poseen, como el *Chironomus*, y sólo uno o dos de todos los moluscos, como el *Planorbis*, el caracol de agua dulce? Una razón debe ser que el haem está en la mayoría de las células animales, haya o no haya hemoglobina en la sangre (Keilin [4]). El haem está presente de ordinario en las células en muy pequeñas cantidades hasta el punto de que no se le puede descubrir por el color ni puede ser extraído. Con la piridina, no obstante, el haem forma un compuesto conocido como hemocromógeno, con una característica banda de fuerte absorción visible en el espectroscopio. En aquellos animales en los que el protohaem, la variedad más ampliamente distribuída del haem, se encuentra con la adecuada proteína, la globina, podrá entonces formarse la hemoglobina. La hemoglobina se halla también en algunas plantas.

Muy pocos animales tienen sangre verde. Esta coloración es debida a una proteína respiratoria que Ray Lankester en 1867 llamó clorocruorina [5]. Los únicos animales que poseen clorocruorina son ciertos anélidos (*Serpulimorpha*) que viven en el mar. Las figuras 1 y 5 presentan fotografías de animales vivos. El cuerpo del gusano queda escondido en un tubo protectivo, desde uno de cuyos extremos proyecta una hermosa corona de tentáculos que sirven para la respiración y la captación o aprehensión de alimentos. Cuando un pequeño individuo es sacado de su tubo y se observan al microscopio los conductos sanguíneos de su cuerpo transparente, nos confrontamos con la extraña aparición de sangre ligeramente verde en los vasos más pequeños y sangre intensamente roja en los vasos grandes. Ambos colores son originados por la clorocruorina que es una substancia dicroica. Se presenta roja observada en capas espesas o en solución concentrada, pero es verde en capas ligeras o en solución diluída. Esto puede verse en la figura 7(*d*) que es una fotografía en color de la sangre del *Sabella*, diluída en agua en una cubeta en forma de cuña.

La clorocruorina químicamente es casi afín con la hemoglobina aun cuando de muy diferente color; ambas son proteínas que se unen al haem. La separación del haem de la proteína y la extracción de su átomo de hierro da por resultado una porfirina. La porfirina de la clorocruorina

FIGURA 1 – Sabella Spallanzanii, *un animal marino con clorocruorina verde en la sangre. A la izquierda el órgano anaranjado de la respiración y para la captura del alimento aparece emergiendo del tubo.*

FIGURA 2 – Daphnia magna, *un habitante de las charcas, con hemoglobina en la sangre.* (× 10)

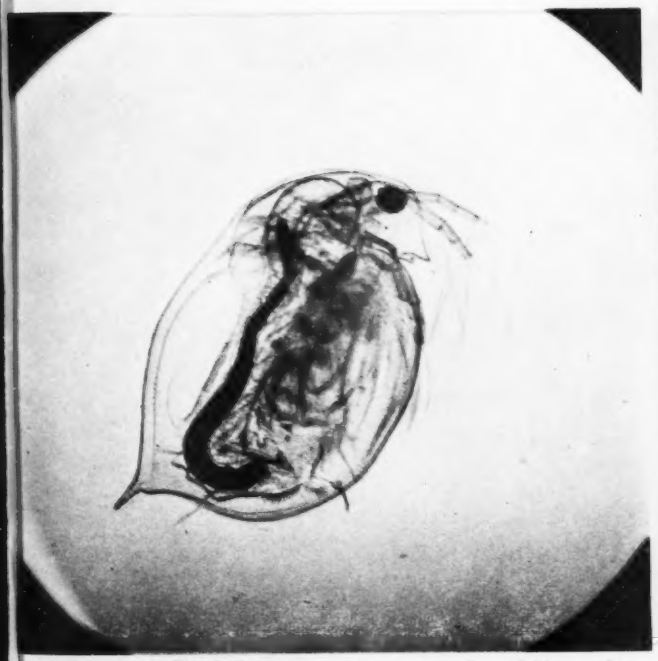


FIGURA 3 – Daphnia magna *con muy poca hemoglobina en la sangre.*

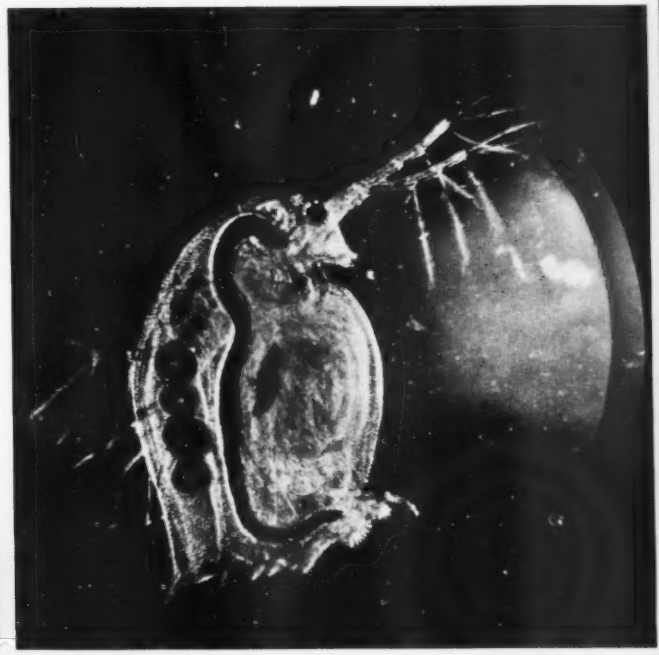


FIGURA 4 – Daphnia magna *llevando en su bolsa de cría cuatro huevos con hemoglobina.*

Los ejemplares de Sabella *y* Daphnia (*figuras* 1–5) *han sido fotografiados en vivo.*

FIGURA 5 – Sabella pavonina, *otro animal marino con clorocruorina verde en la sangre.*

(De la obra de C. M. Yonge, *The Sea Shore* (Collins), con permiso del Autor, editores y la Casa Adprint Ltd.)

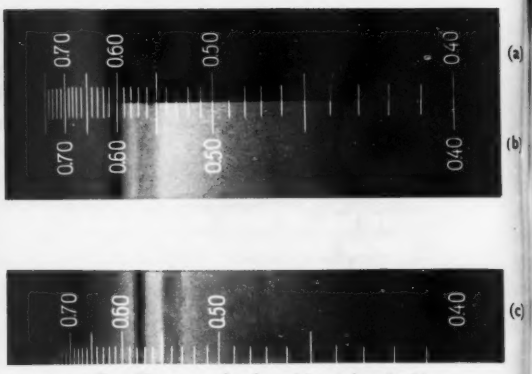


FIGURA 6 – *Espectros de absorción*: (a) *solución concentrada de oxiclorocruorina*, (b) *oxiclorocruorina diluída*, (c) *oxihemoglobina. Cada división de la escala de longitud on deda equivale a* 100 Å

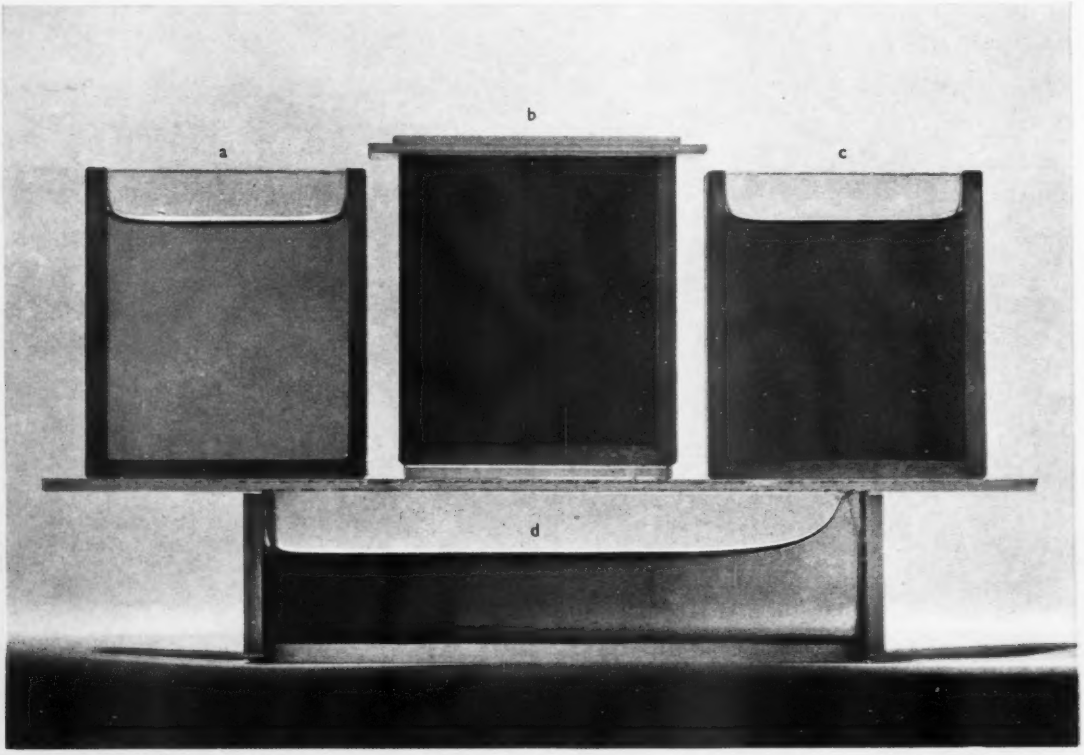


FIGURA 7 – *Sangres de diferentes colores.* (a) *Sangre de pulpo que contiene oxihemocianina.* (b) *Sangre humana diluída, con hemoglobina desoxigenada.* (c) *Sangre humana diluída, con oxihemoglobina.* (d) *Sangre diluída de* Sabella *en una cubeta en forma de cuña, angosta en la derecha, presentando el dicroísmo de la clorocruorina.*

(a)

(b)

(c)

difiere de la hemoglobina únicamente en una cadena lineal de uno de sus cuatro anillos pirrol: aquí hay un aldehido en lugar de un grupo vinilo (Hans Fischer). La figura 6 muestra el espectro de absorción de la oxiclorocruorina y el espectro familiar de la oxihemoglobina. Lo mismo en el primero que en el segundo existen dos bandas pero son de muy desigual intensidad y se desplazan hacia el rojo. Cada derivado de clorocruorina tiene su característico espectro de absorción correspondiendo a los de la serie hemoglobínica, pero siempre con las bandas alejándose más y más del azul. Estos espectros han permitido el estudio de la clorocruorina en las muy pequeñas cantidades en que es posible obtenerla. La clorocruorina es el pigmento sanguíneo respiratorio de casi todos los anélidos serpuliformes, pero con dos extrañas excepciones [6]. El *Spirorbis* forma delgados tubos blancos calcáreos en las plantas marinas y las rocas. La sangre de una de las especies de este género contiene clorocruorina, otra especie tiene hemoglobina en su sangre en lugar de clorocruorina, y hay otra, en fin, que carece de ambas pigmentaciones. No estamos al cabo de la singular distribución de las proteínas respiratorias entre estos animales ya que la *Serpula* posee juntamente hemoglobina y clorocruorina en la sangre. No existe otro animal dotado de dos pigmentos sanguíneos respiratorios, y no se ha podido encontrar una razón satisfactoria para esta duplicidad.

Podrá la clorocruorina parecer una mera curiosidad bioquímica, como una pequeña desviación de la línea de la evolución, sorprendente quizás a causa de su color pero por otra parte sin importancia, puesto que se da únicamente en muy contados animales marinos. Sin embargo no es éste el caso. Está presente una substancia análoga a la clorocruorina no sólo en la sangre sino también en muchas células del cuerpo — fibras musculares, espermatozoos, etc. — de la mayoría de los animales, del hombre inclusive. Las células vivas no sólo tienen protohaem, sino que algunas contienen compuestos de haem colectivamente conocidos con el nombre de citocromos (Keilin [4]). La oxidación y reducción reversibles del citocromo es un paso esencial en la oxidación de los hidrocarburos, etc., que proporcionan energía para la contracción muscular y otras actividades vitales. El citocromo está constituído por tres compuestos de haem, cada uno con distinta variedad de haem y con características bandas de absorción. Uno de los tres componentes del citocromo contiene el protohaem de la hemoglobina; otro tiene un haem que si bien no es idéntico espectroscópicamente con el de la clorocruorina, está muy cerca de él.

La hemoglobina, clorocruorina y hemocianina no son los únicos tres pigmentos sanguíneos respiratorios; existe otro conocido. Se trata de la proteína coloreada que contiene hierro, llamada hemeritrina, encontrada en algunos invertebrados marinos (en el *Sipunculus* y en la *Lingula*). No existen proteínas incoloras portadoras de oxígeno. Hemos usado en singular los nombres de los pigmentos respiratorios, cuando en realidad debiéramos haberlo hecho en plural por ser tantas las variedades de cada pigmento como las especies de animales que los poseen. Las hemoglobinas específicas difieren las unas de las otras en la exacta longitud de onda de los ejes de sus bandas de absorción [7]. No sólo se dan en realidad hemoglobinas específicas sino que más de una clase de hemoglobina puede encontrarse en un mismo animal, toda vez que la hemoglobina puede hallarse en los tejidos celulares y en la sangre. La carne roja lo es no por la presencia de glóbulos rojos en sus vasos capilares sino por la hemoglobina de sus mismas fibras musculares. En cualquier especie de animal vertebrado las hemoglobinas de la sangre y de los músculos son diferentes espectroscópicamente. ¿ Existen también diferencias individuales ? La diferencia funcional y de estructura de los animales y del hombre obedece a la postre a proteínas individuales. Siendo la hemoglobina una proteína, cabe preguntar si es posible descubrir las hemoglobinas individuales. La respuesta es afirmativa [8]. Un individuo, un conejo por ejemplo, puede distinguirse por la longitud de onda del eje de la banda de absorción de su oxihemoglobina. Un nuevo paso se dió haciendo la investigación en seres humanos, pero los resultados fueron negativos.

BIBLIOGRAFIA

[1] Redfield, A. C. *Biol. Rev.*, 1934, **9**, 175.
[2] Walshe, B. M. *J. Exp. Biol.*, 1947, **24**, 329.
[3] Fox, H. Munro. *Proc. Roy. Soc.*, B, 1948, **135**, 195.
[4] Keilin, D. *Ibid.*, B, 1925, **98**, 312.
[5] Fox, H. Munro. *Ibid.*, B, 1926, **99**, 199.
[6] *Idem. Nature*, 1947, **160**, 825.
[7] *Idem. Ibid.*, 1946, **157**, 511.
[8] *Idem. Ibid.*, 1945, **156**, 18.

Revista de Libros

EL ASPECTO HUMANO DE LA QUIMICA

Humour and Humanism in Chemistry, *por John Read.* 368 *págs, con* 90 *ilustraciones. G. Bell and Sons Limited, Londres.* 1947. *Precio neto:* 21*s.* The Alchemist in Life, Literature, and Art, *por John Read.* 90 *págs, con* 29 *ilustraciones. Thomas Nelson and Sons Limited, Edimburgo.* 1947. *Precio neto:* 10*s.* 6*d.*

Debemos felicitar al Profesor Read por estas dos excelentes publicaciones, en las que retrata a los químicos del pasado y presente como seres humanos y no como autómatas sin personalidad, dedicados a la colección de datos y formulación de teorías. Escritos, como era de esperar, con excelente estilo y delicado humorismo, dichos libros no sólo son de interesante lectura sino también valiosísimos para cultivar el espíritu liberal que siempre ha tenido papel tan importante en el progreso científico del pasado, precisamente en un momento en el que los peligros de la super-especialización comienzan a presentarse como un grave problema a los pedagogos. Esperemos que el Profesor Read dedique más tiempo a escribir otras obras del mismo tipo, ya que así cumple un valioso servicio para el progreso de la ciencia.

La segunda de las obras mencionadas es un análisis de la vida de los alquimistas, construído a base de datos tomados de Chaucer (*Canon's Yeoman Tale*), de la comedia de Ben Jonson « El Alquimista », de grabados de obras de alquimia, y de pinturas, especialmente las de David Teniers el Joven. Lleva un prefacio en el que se detallan excelentemente los principios que informaban el trabajo de los alquimistas. Tanto el autor como los editores merecen ser felicitados por haber producido un libro, a pesar de las dificultades presentes, de excelente presentación e ilustraciones.

Humour and Humanism in Chemistry trata de una gran variedad de gentes y de sucesos. En él hallamos relatados diversos incidentes, tales como el experimento filológico de James IV en el Firth of Forth y la visita de Pepys al pequeño laboratorio del Rey. Tienen particular interés las últimas secciones en las que el autor trata de los sabios químicos a quienes ha conocido personalmente, y de sus propias aventuras como *Docktorand* en Zurich. Es éste un libro que ha de interesar a todo estudiante de química.

LA CONSERVACION DE CUADROS

The Care of Pictures, *por George L. Stout. viii* + 125 *páginas. Columbia University Press, Nueva York.* 1948. *Precio neto:* $3,75.

La conservación de los cuadros, por todo medio científico disponible, es tema de gran actualidad, pero su práctica requiere aparatos especiales que no es probable se hallen sino a disposición de las grandes instituciones. El autor nos ofrece un libro de tamaño modesto en el que se estudia el tema todo con claridad y estilo admirables. En general su propósito es explicar el método de conservación de las pinturas, estudiándolas como estructuras de un carácter complejo físico-químico. Todos los pasos del detallado tratamiento van ilustrados con detallados diagramas preparados especialmente por el autor, sin referencia al uso de complicada maquinaria cuyo funcionamiento se describe plenamente en un apéndice. Aparecen descritos varios ejemplos para presentar la acción específica de los solventes, su poder y limitaciones. La naturaleza tri-dimensional del problema se tiene siempre en cuenta; la restauración y reparación (lo mismo que las medidas de prevención) suponen operaciones de profundidad tanto como de superficie. Es claro que la mayoría de tales procesos sólo pueden ser llevados a cabo por un especialista, lo que indica la necesidad de una preparación científica completa en el nivel profesional más elevado para que la tarea de conservación pueda ser llevada a cabo satisfactoriamente. Con todo, el libro de Mr. Stout es de deliciosa amenidad, formando la base práctica del estudio publicado en un artículo de ENDEAVOUR en julio de 1948.

IAN RAWLINS

ALTOS POLIMEROS

The Chemistry of High Polymers, *por C. E. H. Bawn.* 249 *páginas. Butterworths Scientific Publications, Londres.* 1948. *Precio neto:* 17*s.* 6*d.*

Este libro está basado en una serie de conferencias para post-graduados dadas en la Universidad de Bristol, y es el primero en Inglaterra que trata de los principios generales de aplicación común a las macromoléculas. Antes de su aparición, el estudiante tenía que depender de los numerosos tratados de gran excelencia, pero también de gran especialización, y de los artículos de las revistas publicadas en América y Europa durante los diez últimos años. El esfuerzo por incluir los múltiples aspectos del estudio de los altos polímeros en un libro de poco más de doscientas páginas tiene que producir inevitablemente la condensación del tema, lo cual se aplica especialmente en este caso a los capítulos que tratan de la cinética de la polimerización y del estado sólido, y los lectores que no posean un conocimiento previo de la materia pueden quizás encontrar la obra demasiado abstrusa. Sin embargo, el lector hallará que no se ha dejado de incluir parte alguna del tema, y que una excelente y bien seleccionada bibliografía le servirá de guía para subsiguientes lecturas al final de cada capítulo. Una excelente característica de la obra son los inmejorables diagramas, especialmente los de las estructuras moleculares.

J. C. SWALLOW

CURARE

Curare, its History, Nature, and Clinical Use, *por A. R. McIntyre.* 240 *páginas, con varias ilustraciones a media-tinta y linea. The University of Chicago Press, Chicago.* 1947. *Precio neto:* 27*s.* 6*d.*

La creciente tendencia hacia la especialización hace raros los libros como el presente, en el que el Profesor McIntyre no sólo nos da un estudio detallado del aspecto químico y farmacológico del curare, y de su uso clínico — ramas de estudio en las que es reconocido especialista — sino también la historia de la droga desde su primera descripción por Pedro Mártir. La sección botánica estudia todo lo que se conoce acerca de los ingredientes de las diversas clases del curare de los indígenas. El texto va acompañado de una bibliografía extensísima, un índice completo, y un número de buenas ilustraciones. Las opiniones del autor sobre la curarización y los posibles usos del curare en la medicina son de gran interés; el libro se publica en un momento muy oportuno debido al creciente aceptamiento de las posibilidades terapéuticas del curare, y los que se ocupan de investigar tal terreno hallarán dicha obra indispensable como instrumento de referencia.

Aparte de su valor científico intrínseco, el curare es una notable substancia por su historia, método de preparación y propiedades. Y la presente obra, de gran erudición e interés, ha de interesar a todos los científicos aunque no tengan relación profesional directa con el curare.